



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received *March* 1881

Accessions No. *14695* Shelf No. _____

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

CLICHY. — Imp. PAUL DUPONT, 12, rue du Bac-d'Asnières.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE, G. DAREMBERG,
P.-P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL, CH. GIRARD,
A. HENNINGER, F. DE LALANDE, F. LE BLANC, A. RICHE, G. SALET,
P. SCHUTZENBERGER, G. VOGT, E. WILLM, A. WURTZ.

ANNÉE 1873

1^{er} SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Place de l'École-de-Médecine, 17

LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

QD1
S6
Ser. 2
v. 19
Chem.
Library

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 6 DÉCEMBRE 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. Albert DAMOISEAU est nommé membre résident.

Sont nommés membres non résidents : M. O. HOEGLUND, à Stockholm et M. FRANCHIMONT.

La correspondance imprimée contient : Trois opuscules *sur les sources minérales de Schinznach et de Wildegg*; par M. HEMMANN.

Une brochure *sur les eaux minérales de Spa*; par MM. CHANDELON, DONNY, KUFFERSCHLAEGER et SWARTS.

M. SCHUTZENBERGER dépose sur le bureau un exemplaire, offert par les auteurs, du *Traité des dérivés de la houille*; par MM. Ch. GIRARD et G. DE LAIRE.

Il présente, en outre, un travail de M. HORSIN-DÉON sur les *sucrocarbonates de chaux*.

M. GRIMAUX développe des considérations touchant la constitution des hydrates des acides gras monobasiques. Ces considérations sont suivies de quelques observations de M. BOUCHARDAT et de M. PERSONNE.

M. FRIEDEL présente une note de M. BERTRAND sur des échantillons de leadhillite, trouvés à Iglesias (Sardaigne).

M. PERSONNE, au nom de M. Yvon, fait connaître un nouveau procédé de dosage, fondé sur la méthode de Lecomte et qui s'exécute à l'aide d'un petit appareil portatif que M. Yvon nomme *uromètre* et qui permet de mesurer facilement les gaz dégagés par l'urée sous l'influence de l'hypobromite de chaux.

M. A. HENNINGER communique les premiers résultats d'un travail qu'il a commencé sur l'érythrite. En distillant ce corps avec de l'acide formique, il a obtenu un nouveau glycol non saturé, de la formule $C^4H^6 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$. C'est un liquide un peu visqueux, soluble dans l'eau et bouillant à 199°. Il fixe directement du brome. Son diacétate $C^4H^6 \begin{Bmatrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{Bmatrix}$ distille à 202°. M. Henninger continue ses recherches.

M. LAMY communique à la Société deux notes sur la présence de la méthylamine dans l'esprit de bois brut ; l'une de M. VINCENT, la seconde de M. LORIN.

M. WILLM présente une note de M. HENRIVAUX, visant une analyse de verre dévitrifié, publiée dans le Bulletin de la Société chimique (t. XVIII, p. 185. — 15 août 1872). Cette analyse est en contradiction avec les idées reçues à ce sujet. M. Henrivaux rappelle à cet égard les expériences de Pelouze et de M. Bontemps.

M. WILLM signale ensuite une erreur déjà plusieurs fois reproduite sur la composition de l'acétate thallique, qu'il a décrit autrefois, et pour lequel il a trouvé la composition normale $(C^2H^3O^2)^3Tl(4)$. Par suite d'une faute d'impression, le *Jahresbericht*, 1865, p. 254, représente ce sel par le formule d'un acétate basique, à une seule molécule d'acide. Cette erreur se retrouve dans un travail d'ensemble, publié par M. Rammelsberg dans les *Annales de Poggendorff*, t. CXLVI, p. 602. Août 1872.

M. SCHUTZENBERGER communique à la Société un procédé de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, fondé sur l'affinité de l'hydrosulfite de soude pour ce gaz. Ce travail a été fait en commun avec M. GÉRARDIN.

MM. SCHUTZENBERGER et DE LA LANDE font connaître leur procédé d'impression et de teinture en indigo basé sur la réductibilité de l'indigo par l'hydrosulfite de soude. Ce travail sera publié prochainement avec des échantillons à l'appui.

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. rv, p. 169.

M. SCHÜTZENBERGER rend compte ensuite de ses recherches sur l'éther bromuré, combinaison par addition de brome et d'éther ($C^4H^{10}O$) $^2Br^6$ qui se décompose à 100° en eau, acide bromhydrique, bromure d'éthyle, bromal et en un composé liquide de la formule $C^4H^5Br^3O^2$ (dialdéhyde tribromée).

Le même a étudié l'action de l'iode vers 250° sur quelques carbures. La benzine ne donne dans ces conditions que de l'acide iodhydrique et un charbon iodé. Le toluène fournit, au contraire, à côté d'un peu d'acide iodhydrique et de produits noirs, des carbures à point d'ébullition élevé dont l'un, bouillant vers 275°, offre de grandes analogies avec le benzyltoluène de M. Zincke. Il a également observé dans cette réaction la formation de benzine, et probablement de xylène.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'urée; par M. YVON.

De tous les procédés indiqués jusqu'ici pour le dosage de l'urée, aucun n'est pratique pour le médecin. Tous exigent ou des appareils spéciaux d'une manœuvre délicate, ou une longue habitude de la chimie. Le procédé de Liebig demande de nombreuses corrections; le procédé de Millon et ses nombreuses variantes est d'une manipulation délicate. Perfectionné comme il vient de l'être par M. Gréhaud, il nécessite des appareils coûteux et offre des chances d'erreurs d'autant plus nombreuses que les manipulations sont plus répétées. Seul le procédé de Lecomte ne nécessite pas d'appareil spécial. C'est à lui que je me suis arrêté; je pense en avoir rendu l'exécution plus facile et le résultat plus exact; j'obtiens, en effet, le rendement théorique.

Un tube de verre long de 40 centim., portant vers son quart supérieur un robinet, également en verre, est divisé de chaque côté, à partir de ce robinet, en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes. Cet instrument, pour lequel j'ai proposé le nom d'urromètre, est plongé dans une longue éprouvette un peu évasée et remplie de mercure.

L'instrument étant plein, on ferme le robinet; on soulève le tube et on le maintient au moyen d'un support. On a ainsi une sorte de baromètre tronqué dans la chambre duquel on pourra introduire successivement divers liquides sans laisser pénétrer d'air; cette manœuvre est facilitée par l'immersion plus ou moins grande du tube dans le mercure.

On prépare une solution d'urée renfermant 1 centigr. de cette substance par 5 centimètres cubes, et on en mesure cette quantité dans la partie supérieure du tube; puis en ouvrant le robinet on la fait pénétrer dans le tube à réaction. On lave ensuite le tube mesureur avec de la lessive de soude étendue, et on réunit ce liquide au premier. Ce lavage a pour but de rendre la liqueur alcaline et d'entraîner les dernières portions d'urée adhérant au tube. On fait enfin pénétrer 5 à 6 centimètres cubes d'hypobromite de soude préparé en mélangeant :

Lessive de soude.....	30 gr.
Brome.....	5 »
Eau distillée.....	125 »

La réaction est pour ainsi dire instantanée; mais aucune bulle gazeuse ne s'échappe du tube, la pression étant plus faible à l'intérieur qu'à l'extérieur. On agite le tube, et finalement on le plonge dans une éprouvette pour faire la lecture. On obtient un nombre de divisions tel que corrigé, quant à la température et à la pression, il devienne 37. Le dosage dispense ensuite de faire des corrections; car si l'on opère de suite avec un liquide tel que l'urine, on connaît la quantité d'urée qu'il renferme par une règle de trois. En effet, si j'ai obtenu 40 divisions pour la décomposition de 1 centigramme d'urée et 82 pour la décomposition de 1 centimètre cube d'urine, je pose la proportion suivante :

$$40 \text{ div.} : 0 \text{ gr.} 1 \text{ d'urée} = 82 \text{ div.} : x$$

D'où $x = 0,0205$, et en passant au litre, $= 20 \text{ gr.} 5$.

L'hypobromite décompose aussi la créatine et les urates, de façon qu'en opérant sur l'urine brute, on dose en bloc toutes ces substances. Pour une recherche clinique cela n'a pas grand inconvénient, et on peut y remédier en retranchant 4,5 pour 100 sur le chiffre d'urée obtenu. Pour une recherche exacte on se débarrasse de la créatine par le chlorure de zinc en solution alcoolique, et des urates par le sous-acétate de plomb. L'excès de ce dernier est éliminé par le phosphate de soude. On peut même ob-

tenir un dosage exact. En effet, si l'on fait un premier essai avec l'urine pure, puis un second après avoir précipité la créatine, et enfin un troisième après avoir précipité les urates, on obtient des chiffres de moins en moins élevés. La différence entre le premier de ces nombres et le second représente la quantité d'azote due à la créatine, et la différence entre le premier et le troisième, la quantité d'azote due aux urates.

Supposons que 1 c. c. d'urine pure ait donné..... 21 div.
 1 c. c. après traitement par le chlorure
 de zinc..... 20, 5
 1 c. c. après traitement par l'acétate
 de plomb..... 19, 5

J'en conclus qu'il a : $21 - 20,5 = 0,5$ pour la créatine,
 et $21 - 19,5 = 1,5$ pour les urates.

Il reste à multiplier ces nombres par la quantité d'acide urique et de créatine représentée par 1 division de l'instrument.

Voici cette quantité. Une division représente :

0,00027027 d'urée.
 0,000377 d'acide urique.
 0,000446 de créatine.

Il est bon de ne pas opérer sur l'urine pure; elle contient trop d'urée, j'en prends ordinairement 10 centimètres cubes que j'étends d'eau distillée de façon à faire 50 centimètres cubes. Dans une analyse complète, je prends encore le même volume et je réunis les eaux de lavage de façon à faire encore 5 centimètres cubes. Dans le calcul, on tient compte de la dilution de l'urine.

Comme vérification, on précipite la même urine d'abord par le chlorure de zinc et le sous-acétate de plomb, et à l'essai on doit obtenir une différence égale à la somme de celles qu'on obtient en précipitant séparément par le chlorure de zinc et le sous-acétate de plomb. Dans l'exemple précité on doit obtenir 19 divisions. En effet :

A la créatine correspond.	0 ^{div.} ,5
Aux urates	1 » 5
TOTAL.....	2 » 0
et $21 - 2 = 19$.	

Dans un essai de ce genre, il est préférable de faire les corrections de température et de pression.

Si l'urine contient de l'albumine, il suffit de la coaguler par la chaleur.

Tel est le procédé que je propose ; il ne contient rien de nouveau comme théorie : l'hypobromite se décompose avec bien d'autres matières azotées ; et je me réserve d'étudier le dosage de l'azote dans certaines substances organiques au moyen de ce procédé.

Qu'il me soit permis en terminant de remercier M. Personne des conseils précieux qu'il a bien voulu me donner, et de l'obligeance avec laquelle il a mis son laboratoire à ma disposition.

Sur la dévitrification du verre ; par M. J. HENRIVAUX.

D'après une note publiée par M. H. Wieser, dans un journal allemand (1), note reproduite dans le Bulletin d'août de la Société chimique de Paris (2), l'auteur, donnant une analyse de verre cristallisé et une autre analyse du même fragment de verre n'ayant pas subi cette transformation, se trouve en désaccord complet avec les idées admises jusqu'à ce jour sur la dévitrification, et en particulier sur le phénomène de cristallisation des verres placés dans certaines conditions.

Ces idées, résultant de faits énoncés et prouvés par les beaux travaux de M. Pelouze, les publications de MM. Clémandot, Bon-temps, etc., établissent ce fait que le verre cristallisé a une composition différente de celle du verre ordinaire ou verre amorphe.

Le verre amorphe est plus chargé en alcali, et la partie cristalline contient au contraire une plus forte proportion des autres éléments, silice et chaux.

Tous les verriers savent qu'en jetant une quantité de sable relativement faible dans un creuset contenant du verre en fusion, on provoque le phénomène de cristallisation, on obtient un verre parsemé de noyaux opaques. Ces noyaux ont (comme nous l'avons constaté maintes fois) une composition différente de la partie transparente du verre.

M. Pelouze a attribué ce pouvoir dévitrifiant à un excès de silice ;

(1) *Dingler's polytechnisches Jour.*, t. cciv, p. 390.

(2) Notre réponse devait paraître en septembre ; notre note manuscrite ayant été égarée par la poste à cette époque, nous regrettons de répondre aussi tardivement à ce travail.

et, en effet, dans la partie opaque d'un verre dévitrifié incomplètement, on trouve plus de silice que dans la partie transparente ; mais on y trouve également une plus forte proportion de chaux.

M. Bontemps cite, à l'appui de son opinion, ce qui se passe dans la fabrication du verre à vitre, où l'on voit souvent, vers la fin d'une opération de fonte, le verre devenir « galeux », signe bien connu de dévitrification, et il rappelle que le remède employé dans ce cas par le fabricant consiste à diminuer dans la composition de son verre la proportion de chaux ou de carbonate de chaux.

Que l'élément de dévitrification soit la silice ou la chaux, il est évident que ce phénomène est dû au manque d'alcalis ; les analyses faites par les différentes personnes qui se sont occupées de cette question sont d'accord sur ce point.

Or, d'après les analyses communiquées par M. Wieser, il y a bien en effet un grand excès de soude dans le verre amorphe par rapport au verre cristallisé ; mais, dans ce dernier, les éléments causant la dévitrification, tels que la silice, la chaux (et également l'alumine, dont il est important de tenir compte à ce point de vue, quand elle se trouve dans le verre en proportion notable), sont en moins grande quantité que dans la partie amorphe.

La potasse est encore dans le rapport de 6 : 4 dans la partie cristallisée et dans la partie amorphe. Voici du reste ces analyses, qu'il est bon de présenter ici à côté des observations qui précèdent (1).

	Verre cristallisé.	Verre amorphe.
Silice.....	76 73	77 08.
Alumine.....	1 01	2 08.
Oxyde ferreux.....	0 59	0 22.
Chaux.....	5 87	5 77.
Magnésie.....	0 41	Traces.
Oxyde manganoux...	0 33	0 14.
Potasse.....	7 15	1 28.
Soude.....	7 77	13 88.
Soufre.....	0 02	0 25.
	99 36	100 60.

En résumé, les résultats de l'analyse de M. Wieser sont en désaccord complet avec tout ce qui a été dit, écrit, prouvé sur le

(1) Ces analyses sont celles de M. Wieser.

phénomène de dévitrification. Le fait est assez important pour être confirmé, et je crois être en conformité d'idées avec les personnes que cette question intéresse, en priant M. Wieser de faire à nouveau l'analyse du morceau de verre si curieux dont il vient d'être question, et de nous envoyer un fragment de cet échantillon, que nous analyserons de notre côté.

Il y a encore certaines causes qui influent sur la dévitrification en la favorisant ; le *refroidissement lent* du verre est une de ces causes ; c'est là un effet purement physique, provoquant un changement moléculaire de la masse du verre en fusion. Ce phénomène est très-fréquent en Bohême, où les fours sont *couverts* les samedis soir afin d'éviter le refroidissement causé par l'interruption de travail du dimanche. Dans d'autres verreries, à glaces ou à bouteilles, ce phénomène se présente lorsqu'un four *meurt*. Les creusets qui restent dans le four, contenant un peu de verre, se refroidissent lentement ; après refroidissement complet, on remarque çà et là, dans la masse du verre, des rognons blancs opaques disséminés de tous côtés.

Ces rognons dévitrifiés, que j'ai eu l'occasion d'analyser plusieurs fois, ne m'ont jamais donné la même composition que la partie restée transparente.

Je pourrais citer encore d'autres causes de dévitrification, je reviendrai sur ce sujet dans un autre travail ; je voulais seulement signaler dans cette note l'importance des faits avancés par M. Wieser, ne me permettant pas de contester la valeur des analyses citées ci-dessus.

**Sur l'éther bromuré, nouvelle combinaison d'éther et de brome ;
par M. P. SCHUTZENBERGER.**

Le composé nouveau auquel je donnerai le nom d'*éther bromuré* se forme directement par union simple du brome avec l'éther, sans élimination d'acide bromhydrique ; ce n'est donc pas un produit de substitution, mais bien un composé par addition. Voici dans quelles circonstances j'ai été amené à en reconnaître l'existence, puis à le préparer dans un état de pureté convenable pour l'analyse. Si, à une solution de brome dans le *tétrachlorure de carbone*, on ajoute une solution d'éther sulfurique pur et sec dans le même liquide, le mélange, d'abord homogène, rouge et transparent, s'échauffe légèrement, se trouble et laisse déposer

une huile dense, rouge grenat et transparente, en grande partie formée du corps en question. Ainsi préparé, l'éther bromuré n'est pas pur; il renferme environ 10 à 12 0/0 de chlorure de carbone entraîné, comme cela résulte des dosages suivants.

En tenant compte de cette impureté, on arrive par l'analyse à des nombres conduisant à la formule $C^4H^{10}O.Br^3$.

1° Un poids connu du liquide dense, séparé de la couche de chlorure de carbone à peu près incolore qui surnage, est mis en contact avec de l'eau et du zinc. Le brome uni à l'éther se fixe sur le zinc en donnant du bromure de zinc qui se dissout dans l'eau. La solution aqueuse sert directement au dosage du brome, soit au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent, contenant par litre 1/10 d'équivalent d'argent (10 gr. 8), soit par la pesée du bromure d'argent formé; les deux méthodes peuvent être employées simultanément. Dans cette circonstance, on ne dose que le brome uni à l'éther.

2° D'un autre côté, un poids connu du même liquide est calciné avec de la chaux pure, et donne un mélange de bromure d'argent et de chlorure d'argent. En retranchant du poids de ce mélange le bromure d'argent calculé d'après la première analyse, on trouve par différence le chlorure d'argent, partant le chlore et le chlorure de carbone correspondant. Étant donnée la quantité de chlorure de carbone contenue dans 100 parties du produit, il sera facile de calculer la quantité de brome contenue dans 100 parties d'éther bromuré supposé pur.

Il est du reste facile de voir que le brome est combiné à l'éther, et que cette combinaison est peu stable. En effet, s'il n'y avait que mélange, on ne comprendrait pas pourquoi une solution de brome dans le chlorure de carbone, à laquelle on ajoute une solution d'éther dans le même liquide, se trouble au bout de quelques minutes en s'échauffant, et laisse déposer une huile dense rouge insoluble dans l'excès de chlorure, et dont la quantité est proportionnelle aux doses de brome et d'éther employées. D'un autre côté, le liquide rouge n'émet pas de vapeurs de brome, mais il se dissout dans beaucoup d'eau en donnant de l'eau de brome qui émet des vapeurs rouges dans l'atmosphère supérieure. La potasse étendue le décompose en donnant de l'éther et un mélange de bromure et de bromate de potassium; le zinc en présence de l'eau le décompose, en donnant de l'éther et du bromure de zinc.

Analyses du liquide rouge, séparé d'une solution de brome dans CCl_4 additionnée d'un excès d'éther sulfurique.

1° Dosage du brome par le zinc et l'eau :

Matière 0,727. Bromure d'argent trouvé 1,146, correspondant à brome 67,07 %.

2° Dosage du brome et du chlore par la chaux :

Matière 1,149. Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$ équivalent par litre employé pour précipiter complètement la solution acide : 135 centimètres cubes correspondant à 126,87 d'argent pour 100 de matière.

Les 67^{gr}, 07 p. % de brome trouvés dans la première expérience saturent 90^{gr}, 4 d'argent ; restent pour le chlore 36,49 d'argent, correspondant à 13 % de chlorure de carbone (CCl_4) ; donc 87 gr. d'éther bromuré supposé pur contiennent 67^{gr}, 17 de brome ; 100 gr. d'éther bromuré pur contiennent 76 gr. de brome.

On arrive à des résultats identiques en dosant le mélange de brome et de chlore par la chaux, puis en soumettant le même produit à la combustion. D'après le poids d'hydrogène trouvé, on peut calculer le carbone correspondant à l'éther. L'excès de carbone fourni par l'analyse permet de calculer le poids du chlorure de carbone et du brome. Mais le procédé d'analyse indirecte faisait reposer tous les calculs sur la donnée de l'hydrogène, qui, ordinairement trop élevée, ne présente aucune garantie.

On arrive à des résultats beaucoup plus nets que les précédents en opérant sans l'intervention du chlorure de carbone. A 1 partie d'éther refroidi avec de l'eau glacée, on ajoute peu à peu 2 parties de brome. Le mélange s'effectue immédiatement, et l'on obtient une solution homogène et claire de brome dans l'éther ; mais peu à peu le liquide tend à s'échauffer et se trouble, de nombreuses gouttes oléagineuses se réunissent en collant aux parois du vase. Si l'on maintient celui-ci dans l'eau froide, on trouve au bout de vingt à vingt-cinq minutes que le liquide est divisé en deux couches : l'une, supérieure, très-mince, est formée d'éther à peine coloré en rouge ; l'autre, dense, oléagineuse, rouge et transparente, ressemble en tout point au liquide obtenu avec le chlorure de carbone.

Soumis à l'analyse, ce liquide a donné les nombres suivants :

1° Dosage du brome par l'eau, le zinc et une solution de nitrate d'argent normale ($\frac{1}{10}$ équivalent par litre) :

Matière.... 0,815. Azotate d'argent.... 68 centim. cubes.

2° Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Matière.... 1,002. Ac. carbonique..... 0,740. Eau. 0,3935

Nombres conduisant à la formule $C^4H^{10}O.Br^3$:

	Théorie....	Trouvé 1		2
Carbone.....	20,51		"	20,14
Hydrogène...	4,27		"	4,36
Oxygène.....	6,87		"	"
Brome.....	68,35		66,74	"

Malgré ces résultats assez concordants, on n'est pas fondé à admettre que le composé analysé représente un produit défini. De même que dans l'expérience au chlorure de carbone, nous l'avons vu entraîner en se séparant 10 à 12 % de chlorure de carbone, de même ici il peut se faire qu'il contienne un excès d'éther simplement dissous.

Pour arriver à résoudre cette question délicate, vu l'impossibilité de distiller, j'ai essayé l'action d'un mélange réfrigérant, et j'ai été assez heureux pour voir le liquide se concréter en une masse cristalline rouge clair, assez semblable à première vue à de l'acide chromique, et formée de feuillets ou de lames brillantes. Cette masse, placée dans une allonge entourée de glace et de sel, laisse couler très-peu d'éther ; mais si on enlève le mélange réfrigérant, elle commence bientôt à se liquéfier. Les premières portions qui s'écoulent se séparent en deux couches, l'une d'éther, l'autre d'éther bromuré ; il devient ainsi évident que l'huile séparée par décantation tenait de l'éther en dissolution. On remarque de plus que la fusion de la masse devient de plus en plus lente.

0^{gr}, 6955 de cristaux égouttés à basse température ont donné 1^{er}, 145 de bromure d'argent, correspondant à 70,05 % de brome, tandis que les cristaux restant après que la moitié environ de la masse solide, liquéfiée par l'élévation de température, s'était écoulée, ont donné : 1^{er} pour 0^{gr}, 962 de matière : azotate d'argent normal 88,4 centim. cubes, correspondant à 73,5 % de brome.

2° Pour 1^{er}, 242 de matière : acide carbonique 0,739.5, eau 0,402, correspondant à carbone 16,23, hydrogène 3,59 %.

Ces nombres se rapprochent déjà beaucoup de ceux donnés par la formule $(C^4H^{10}O.Br^3)^2$: carbone 15,28, hydrogène 3,18, brome 76,48, auxquels on arrive exactement en exprimant rapide-

ment, entre des doubles de papier à filtre, la masse cristalline fortement refroidie par un mélange de glace et de sel.

On obtient ainsi un corps rouge clair, cristallisé, qui se maintient solide à la température ordinaire, fond à environ 22°, et cristallise de nouveau par le refroidissement. Ainsi purifié, l'éther bromuré a donné :

- 1° Matière 0,7135, décomposée par l'eau et le zinc. Azotate d'argent normal ($\frac{1}{10}$ équiv.) employé 68 centim. cubes, correspondant à brome 76,22 %.
- 2° Matière 0,914, décomposée par l'eau et le zinc. Azotate d'argent normal employé 87 c. c., correspondant à brome, 76,14 %.
- 3° Autre matière 0,707, décomposée par l'eau et le zinc. Azotate d'argent normal employé 68^{cc},5, correspondant à brome 77,3 %.
- 4° Autre matière 0,5675, décomposée par l'eau et le zinc. Azotate d'argent normal employé 54 cent. c., correspondant à brome 76,12 %.
- 5° Matière 0,6385. Ac. carbonique 0,3315. Eau 0,178. Carbone 14,16. Hydrogène 3,09 %.
- 6° Matière 1,461. Ac. carbonique 0,782. Eau 0,3645. Carbone 14,56. Hydrogène 2,76 %.

Comme vérification, j'ai constaté qu'en mélangeant à une molécule d'éther plus de trois atomes de brome, le mélange se solidifiait par le froid, mais émettait des vapeurs de brome.

L'éther bromuré est très-déliquescant à l'air humide; la moindre trace d'eau ou d'éther en excès, ou de chlorure de carbone, suffit pour abaisser notablement son point de fusion, et le maintenir liquide à la température ordinaire. Il n'émet aucune vapeur de brome à la pression ordinaire. Son odeur est forte et irritante, beaucoup moins cependant que celle du brome lui-même. L'eau en excès en dissout en le décomposant en brome et éther; on obtient ainsi de l'eau bromée qui émet des vapeurs de brome dans l'atmosphère supérieure. La potasse le décompose immédiatement en éther, bromure et bromate de potassium. L'éther bromuré pur conservé quelque temps s'altère spontanément, dégage de l'acide bromhydrique et se liquéfie. Chauffé vers 80°, il entre en ébullition apparente en dégageant d'épaisses fumées d'acide bromhydrique et du bromure d'éthyle. Chauffé en vase clos, au bain-marie à 90 ou 100°, il se décolore presque entièrement, se partage en deux couches : l'une supérieure, égale au vingtième

environ de l'autre, est de l'eau chargée d'acide bromhydrique ; l'autre, plus pesante, fournit à la distillation fractionnée $\frac{2}{3}$ environ de son poids d'éther bromhydrique bouillant à 40° .

Analyse : matière 0,592, acide carbonique 0,485, eau 0,243 ; d'où carbone 22,34, hydrogène 4,56 $\%$. (Théorie : carbone 22,00, hydrogène 4,58.)

A partir de ce point, le thermomètre s'élève rapidement vers 160° ; entre ces deux limites, il distille fort peu de chose. Le résidu (un tiers environ de la masse totale) contient du bromal, que l'on peut enlever par agitation avec un excès d'eau. La partie insoluble dans l'eau constitue une huile incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur forte et pénétrante, bouillant vers 175° . Ce liquide donne à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $C^4H^5Br^3O^2$, qui serait celle d'une dialdéhyde tribromée.

Analyses. — 1 $^{\circ}$ Matière 0,745, décomposée par la chaux. Azotate d'argent normal ($\frac{1}{10}$ éq. par litre) employé 69 centim. cubes. Brome 74,09 $\%$.

2 $^{\circ}$ Matière (autre) 0,3615, décomposée par la chaux. Azotate d'argent normal employé 33 $^{\text{cc}}$,5. Brome 74,1 $\%$.

3 $^{\circ}$ Matière (autre) 0,9985, décomposée par la chaux. Azotate d'argent normal employé 93 centim. cubes. Brome 74,9 $\%$.

4 $^{\circ}$ Matière (autre) 0,2425. Azotate d'argent normal employé 22 $^{\text{cc}}$,5. Brome 74,2 $\%$.

5 $^{\circ}$ Matière 0,923. Ac. carbonique 0,501. Eau 0,152. Carbone 14,7. Hydrogène 1,8 $\%$.

6 $^{\circ}$ Matière 1,0665. Ac. carbonique 0,575. Eau, 0,177. Carbone 14,7. Hydrogène 1,87 $\%$.

7 $^{\circ}$ Matière 0,7305. Ac. carbonique 0,384. Eau 0,122. Carbone 14,33. Hydrogène 1,85 $\%$.

8 $^{\circ}$ Matière 0,5465. Acide carbonique 0,275. Eau 0,108. Carbone 13,72. Hydrogène 2,1 $\%$.

Théorie pour la formule : $C^4H^5Br^3O^2$.

Carbone 14,76, hydrogène 1,53, brome 73,84.

Les cristaux d'hydrate de bromal et le bromal retiré de ces cristaux par l'acide sulfurique concentré, ont donné à l'analyse un peu moins de brome et un peu plus de carbone que ne le comportent les formules $C^2HBr^3O.2H^2O$ et C^2HBr^3O . On peut supposer d'après cela qu'il s'y trouve en mélange une certaine proportion d'aldéhyde bibromée, susceptible comme le bromal de s'unir directement à l'eau.

Hydrate de bromal d'apparence pure :

14 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

1° Matière 0,7300. Ac. carbonique 0,217. Eau 0,089. Carbone 8,10. Hydrogène 1,94 %.

2° Matière 0,772, décomposée par la chaux. Azotate d'argent normal ($\frac{1}{10}$ équiv. par litre) employé 74 centim. c. Brome 76,6 %.

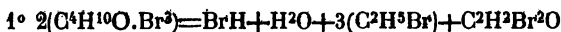
L'hydrate $C^2HBr^3O.2HO$ exige : carbone 7,57; hydrogène 1,57; brome, 75,7.

L'hydrate $C^2HBr^3O.2HO$ exige : carbone 8,02; hydrogène 1,50; brome 80,0.

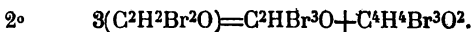
Bromal. Matière 1,408, décomposée par la chaux. Azotate d'argent normal ($\frac{1}{10}$, équiv. par litre) employé 147 c. c. Brome 83,6 %.

Le bromal exige brome 85,4.

Les équations suivantes rendent compte de la réaction provoquée par la chaleur (100°) sur l'éther bromuré.



Bromure d'éthyle. Aldéhyde bibromé.



Aldéhyde bibr. Bromal. Dialdéhyde tribromée.
terme de passage.

L'étude de ce dernier corps fera l'objet d'une communication ultérieure.

Note sur un nouveau mode de production de la méthylamine; par M. Camille VINCENT.

On sait que la méthylamine prend naissance dans un grand nombre de circonstances; aux différents modes de production connus, je crois pouvoir en ajouter un nouveau, qui donne des quantités relativement très-grandes de cette base.

Dans les fabriques d'acide pyroligneux, on sépare cet acide de l'alcool méthylique et des produits volatils inflammables qui l'accompagnent, par une distillation fractionnée; les premiers liquides recueillis sont traités par un excès de chaux éteinte, afin de saturer l'acide acétique, de décomposer l'éther méthyl-acétique, et de résinifier certains produits; or, après ce traitement, dans certaines circonstances de fabrication que j'espère pouvoir préciser plus tard, le produit distillé est fortement alcalin, et présente une odeur ammoniacale très-prononcée.

C'est aux usines de Nogent-le-Rotrou et de Beaugency que j'ai constaté l'alcalinité des premiers produits de la distillation de l'alcool méthylique sur la chaux, dans des proportions telles qu'il

était impossible de rester près des appareils, au moment de la distillation.

J'ai cherché à quelle matière était due cette alcalinité, et, dans ce but, j'ai traité l'alcool méthylique alcalin par l'acide sulfurique jusqu'à neutralisation complète. Il s'est formé peu à peu un dépôt très-abondant de matière blanche cristalline. Ce dépôt, recueilli et desséché au bain-marie, a présenté tous les caractères du sulfate de méthylamine ; il était extrêmement déliquescent, et insoluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool méthylique. Dissous dans l'eau, il a refusé de cristalliser ; ce sulfate n'a pu être obtenu à l'état cristallisé que par sa formation au sein de l'alcool méthylique dans lequel il est insoluble.

Mélangé avec un excès de chaux vive, ce sulfate a laissé dégager sous l'influence de la chaleur un gaz incolore qui a été recueilli sur le mercure. Ce gaz était fortement alcalin, et brûlait comme la méthylamine avec une flamme jaunâtre livide. Réfroidi pendant plusieurs heures au moyen de la glace, il n'a donné aucune trace de condensation de gouttelettes huileuses, comme cela aurait eu lieu, s'il avait contenu des vapeurs sensibles de diméthylamine ou de triméthylamine.

L'addition d'une petite quantité d'eau dans une éprouvette remplie de ce gaz l'a complètement dissous, et la liqueur ainsi obtenue était fortement alcaline ; elle précipitait les sels de cadmium en blanc, et un excès de liqueur alcaline ne redissolvait pas le précipité.

Enfin le sulfate précipité, en dissolution dans l'eau, mêlé à une dissolution de sulfate d'alumine, a donné par évaporation une cristallisation d'alun de méthylamine en cristaux octaédriques.

L'ensemble de ces différents caractères ne me paraît laisser aucun doute sur la formation de la méthylamine dans les circonstances que j'ai indiquées.

J'ajouterai que M. Greville Williams a déjà reconnu (*Chemical News*, 1^{er} nov. 1853) qu'il se formait des traces de méthylamine pendant la distillation de l'acétate de chaux brut ; mais les circonstances dans lesquelles le chimiste anglais a constaté cette production ne me paraissent pas identiques à celles qui sont indiquées dans la présente note.

Présence des méthylamines dans l'éther méthyl-nitrique et dans l'alcool méthylique; par M. LORIN.

1° Voici d'abord les caractères de l'éther méthyl-nitrique sur lequel on a opéré.

Deux échantillons, l'un provenant d'un alcool commercial, de densité 1,170 à 20°, l'autre d'un alcool plus pur, de densité 1,175, ont laissé par distillation au bain-marie, de 55 à 70°, un résidu rougeâtre fortement acide, brûlant encore avec une flamme jaunâtre et formant environ le vingtième du produit total. Les liquides des récipients, à peine acides, d'une teinte jaune paille très-faible, soumis à une distillation fractionnée, ont donné différents produits qui tous ont présenté ce caractère commun, de fournir avec la potasse solide, une coloration rose fugace, disparaissant à chaud, reparaissant à froid, et qui persiste mieux dans les avant-derniers produits. Cette coloration s'est retrouvée dans le traitement de l'éther méthyl-nitrique par la potasse en solution; elle ne s'est pas montrée dans les éthers méthyl- et éthyl-formiques à l'état pur, ni dans les éthers méthyl-, éthyl-, amyl- et capryl-nitriques que M. Champion a mis à ma disposition et dont il a indiqué la préparation (1).

La pureté de l'alcool méthylique n'a pas paru avoir d'influence sur la stabilité des éthers : le rapport des acidités, avant et après les distillations, n'ayant pas changé.

L'analyse de ces éthers, faite sur des poids considérables et dans des conditions identiques, a prouvé qu'ils étaient formés, pour la plus grande partie, d'éther méthyl-nitrique pur. Celui de l'alcool le plus pur en contenait plus de 80 pour 100, et l'autre une quantité un peu inférieure à 75. Il serait donc utile, dans la préparation de l'éther méthyl-nitrique, au point de vue de sa pureté, d'exagérer la pureté de l'alcool générateur.

L'analyse a prouvé également que les premiers produits de la distillation fractionnée étaient moins riches que les derniers, et qu'il y avait une différence assez notable entre la richesse des premiers produits, le plus pur en éther méthyl-nitrique provenant de l'alcool le moins mauvais.

Il est bon d'insister sur la nécessité d'opérer avec précaution dans le maniement de ce genre de corps.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 573.

2° La présence des ammoniaques composées dans l'éther méthyl-nitrique a été décelée de la manière suivante : la réaction de la potasse étant terminée, on a réuni les liquides de la distillation ménagée pour recueillir le nitrate de potasse, et on les a distillés en faisant rendre les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique. L'évaporation a laissé une matière solide, organique, qui, reprise par l'alcool absolu, a fourni un résidu donnant les principaux caractères des ammoniaques composées. On a ainsi été conduit à chercher ces corps dans l'alcool méthylique.

3° Quant à la présence de la méthylamine dans l'alcool méthylique du commerce, deux échantillons, de même provenance, l'un très-coloré et plus fortement ammoniacal, ont été agités avec un petit excès d'acide sulfurique. Tous deux ont changé de couleur ; le plus ammoniacal est devenu rose d'abord, puis rouge de vin. Après distillation ménagée, on a repris le résidu liquide par l'eau ; on l'a traité par le carbonate de chaux et soumis à une évaporation ménagée.

Le produit, obtenu avec l'alcool mauvais, a été de beaucoup le plus considérable. On l'a transformé en chlorhydrate en traitant à saturation par le chlorure de baryum dissous. L'évaporation a laissé un résidu abondant, déliquescent, au point d'avoir absorbé un gramme et demi d'eau après quelques heures, près de sept grammes après quelques jours, et présentant d'ailleurs les caractères des ammoniaques composées.

D'autres échantillons d'alcool méthylique commercial, soumis au même traitement, n'ont donné que de petites quantités de résidus.

On n'a pas cherché la présence simultanée des différentes méthylamines qui ne saurait être douteuse et qui d'ailleurs n'offrirait, au point de vue de cette note, qu'un intérêt secondaire.

Ces expériences ont été faites, il y a quatre mois, à l'École centrale ; elles sont détachées d'un travail dont les résultats seront publiés plus tard.

Note sur un nouveau gisement de leadhillite,
par M. E. BERTRAND.

J'ai reçu tout récemment des environs d'Iglésias (Sardaigne), quelques fragments d'un minéral que j'ai reconnu être de la leadhillite.

Cette espèce étant assez rare, et n'ayant été citée que dans peu

de localités, j'ai pensé qu'il pouvait être intéressant d'examiner les échantillons de Sardaigne.

J'ai commencé par en étudier les propriétés optiques, et je les ai trouvées identiques à celles de la leadhillite de Leadhills, dans le comté de Lanark en Écosse.

Les échantillons de Leadhills et ceux de Sardaigne montrent au microscope polarisant dans la lumière convergente, des courbes et des couleurs disposées identiquement de la même façon ; les axes rouges sont moins écartés que les axes bleus, la dispersion propre des axes s'indique donc par la notation connue $\rho < \nu$. L'écartement apparent des axes dans l'air est d'environ $20^{\circ} 50'$ pour la lumière naturelle.

Les couleurs étant disposées d'une façon parfaitement symétrique, et n'offrant aucune trace de dispersion inclinée, horizontale ou croisée, on en déduit que le type cristallin est le prisme droit à base rhombe.

Tous les échantillons de Sardaigne que j'ai observés présentent une macle d'environ 120° , comme les échantillons de Leadhills.

Le cristal est négatif, car la bissectrice aiguë coïncide avec l'axe de plus grande élasticité.

On voit donc que, quant aux propriétés optiques, l'identité la plus complète existe entre les échantillons de Sardaigne et ceux de Leadhills.

Il en est de même pour la composition chimique, comme le prouve le tableau suivant :

	PbO	CO ^a	SO ^a	
Nombres calculés d'après la formule, 3PbO.CO ^a +				
PbO.SO ^a	80,80	11,98	7,28	=100
Analyse de la leadhillite de Leadhills, par Berzelius.	80,45	11,67	7,58	=99,7
id. id. Stromeyer.	80,84	11,95	7,21	=100
Analyse de la leadhillite de Sardaigne.....	80,72	12,12	7,14	=99,98

J'ai trouvé la dureté supérieure à celle du gypse, et inférieure à celle de la chaux carbonatée ; c'est-à-dire comprise entre 2 et 3, mais plus proche de 3 que de 2. La leadhillite d'Écosse possède une dureté de 2,5.

La densité prise à 14° est de 6,60 environ, c'est-à-dire un peu supérieure à celle de la leadhillite d'Écosse, laquelle a une densité variable de 6,3 à 6,5.

Les échantillons de Sardaigne présentent des parties altérées,

plus ou moins opaques, qui décrépitent à la chaleur et renferment un peu d'eau, tandis que les parties bien transparentes ne renferment pas d'eau et ne décrépitent pas.

J'ai choisi des morceaux parfaitement transparents pour faire l'analyse, tandis que pour la densité j'ai été obligé, pour avoir un fragment suffisamment gros, de prendre un échantillon un peu altéré, ce qui peut expliquer pourquoi j'ai trouvé un nombre un peu supérieur à celui que donne la leadhillite d'Ecosse.

M. Laspeyres a décrit dernièrement sous le nom de maxite (1) une espèce provenant des environs d'Iglésias (Sardaigne).

La maxite n'est peut-être qu'une altération de leadhillite. Les caractères optiques de la maxite sont, en effet, identiquement les mêmes que ceux de la leadhillite :

Cristal négatif — $\rho < \nu$. Ecartement apparent des axes dans l'air = $20^{\circ} 51'$, etc., etc.

M. Laspeyres, à la fin de sa note, indique cette coïncidence et ne trouve de différence entre la maxite et la leadhillite que dans la densité qu'il indique être = 6,874, et dans la composition chimique.

J'ai indiqué plus haut que j'avais trouvé pour la leadhillite de Sardaigne une densité (6,6) un peu supérieure à celle de la leadhillite d'Ecosse, et que ce fait pouvait provenir de la présence d'un peu de leadhillite altérée ; peut-être M. Laspeyres a-t-il eu entre les mains un échantillon plus altéré encore que celui dont j'ai pris la pesanteur spécifique.

Quant à la composition chimique, les nombres que donne M. Laspeyres sont peu différents de ceux de la leadhillite ; car, si on met en regard les chiffres calculés d'après la formule $3\text{PbO.CO}^2 + \text{PbO.SO}^2$ et ceux que M. Laspeyres donne pour la maxite :

	PbO	CO ²	SO ²	H ² O	
Leadhillite $3\text{PbO.CO}^2 + \text{PbO.SO}^2$	80,80	11,06	7,28		=100
Maxite $5\text{PbO.SO}^2 + 9\text{PbO.CO}^2 + 4\text{PbO.SHO}..$	81,018	8,082	8,114	1,800	=100

on trouve une différence assez peu sensible pour qu'il soit permis de supposer qu'elle n'est due qu'à une altération semblable à celle que j'ai citée plus haut, à propos des échantillons de leadhillite que j'ai examinés.

(1) *Journal minéralogique de Leonhard*, 1872, pages 407 et 508.

Néanmoins, n'ayant pas vu les échantillons décrits par M. Laspeyres sous le nom de maxite, je ne puis rien affirmer.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE MINÉRALE.

Action d'un couple cuivre-cadmium sur une solution de sulfate de cadmium; par M. F. RAOULT (1).

Dans une solution de sulfate de cadmium acidulée et privée d'air, on plonge une lame de cadmium et une lame de cuivre, de manière à les immerger complètement, puis l'on recouvre la solution d'une couche d'huile; tant que les lames ne se touchent pas, le cuivre ne change pas d'aspect; mais sitôt qu'on établit le contact, ce métal se recouvre d'une couche de cadmium.

Recherches sur l'acide carbonique liquide; par M. CAILLETET (2).

L'appareil, que l'auteur a fait connaître en 1870 (3), est un appareil destiné à étudier la compressibilité des liquides. Cet appareil permet de liquéfier l'acide carbonique avec la plus grande facilité, et le liquide se prête à la température ordinaire à un grand nombre d'expériences.

Le gaz desséché est contenu dans une espèce de thermomètre de grande dimension, dont le réservoir, ouvert à la partie inférieure, plonge dans le mercure que contient le tube-laboratoire en acier. Au réservoir est soudé un tube en verre épais dont la partie supérieure fait saillie hors de l'appareil métallique. C'est dans ce tube que se rassemble le gaz liquéfié et que sont placées les substances que l'on veut faire réagir.

L'acide carbonique liquide est incolore, très-mobile, non-conducteur de l'électricité. On peut faire éclater l'étincelle d'induction dans le gaz liquéfié; la lumière de ces étincelles est blanche et très-vive. Il n'y a pas de décomposition.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1103.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1271.

(3) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1131. — Mai 1870.

Les expériences pour déterminer la compressibilité de l'acide carbonique liquide n'ont pas donné de résultats constants.

L'acide carbonique ne dissout ni le sel marin, ni le sulfate de soude, ni le chlorure de calcium. Il transforme le carbonate de potasse en bicarbonate anhydre insoluble dans l'excès d'acide.

Le carbonate de chaux (spath ou craie) desséché n'est pas attaqué par CO^2 liquide, même sous des pressions variant de 40 à 130 atmosphères. Le soufre et le phosphore sont insolubles dans CO^2 liquide. L'iode s'y dissout en petite quantité, avec la même couleur que dans le sulfure de carbone.

L'eau ne dissout que peu d'acide liquéfié. Le pétrole en dissout 5 à 6 fois son volume. Le sulfure de carbone ne s'y mélange qu'en faible proportion. L'éther en absorbe de grandes quantités.

L'acide carbonique liquide dissout de petites quantités d'huiles grasses, mais non la stéarine ni la paraffine.

Il n'est guère attaqué par le sodium métallique qui, après une heure, se recouvre à peine d'une couche de bicarbonate, ce qui tenait, dans l'expérience de l'auteur, à la présence d'un peu d'humidité, car il n'y a pas trace de réduction de CO^2 .

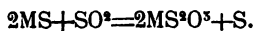
Action de l'acide sulfureux sur les sulfures insolubles récemment précipités ; par M. Aug. GUÉROUT (1).

Les sulfures de cuivre, d'argent, d'or, de platine, de mercure, en suspension dans l'eau, ne sont pas attaqués par l'acide sulfureux.

Ceux de manganèse, de zinc, de fer, sont très-solubles dans l'acide sulfureux ; ceux de cobalt, de nickel, de bismuth, d'étain, d'arsenic et d'antimoine le sont peu. Il se forme des hyposulfites, il se dégage un peu de H^2S et il se dépose du soufre.

Avec le sulfure de plomb, il se forme surtout du sulfite.

Si l'on ne tient pas compte de l'hydrogène sulfuré qui quelquefois ne se dégage qu'en petite quantité, la réaction a lieu suivant l'équation :



On peut admettre qu'il se forme d'abord du sulfite et de l'hydrogène sulfuré qui, en présence d'un excès d'acide sulfureux, se décompose en mettant du soufre en liberté, soufre qui, se com-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1276.

binant au sulfite formé, produit l'hyposulfite. C'était ainsi que M. Langlois expliquait ces réactions.

L'auteur a cherché à démontrer qu'il en est réellement ainsi, en faisant tomber une solution d'acide sulfureux dans du sulfure de manganèse en suspension et maintenu toujours en excès. Dans ce cas le dégagement de H^2S est beaucoup plus abondant, et c'est surtout du sulfite de manganèse qui se forme. La réaction du sulfure de plomb vient encore confirmer ce résultat. L'insolubilité du sulfite de plomb empêche celui-ci de se combiner au soufre mis en liberté par la réaction secondaire, et constitue presque le seul produit de la réaction avec le soufre et l'hydrogène sulfuré.

**Sur le pouvoir oxydant de l'iodate de potassium ; par
M. E. SONSTADT (1).**

L'auteur cite plusieurs expériences faites avec un mélange d'une solution d'iodate de potassium avec un excès d'hyposulfite de sodium. Il n'y a pas d'action à moins qu'on ajoute un acide : dans ce cas, les premières portions mettent à nu l'acide iodique, qui convertit l'hyposulfite en tétrathionate, et la liqueur devient alcaline. Elle n'est neutralisée que par une quantité d'acide 5 fois plus forte ; la réaction complète est alors représentée par la formule



En employant un peu plus d'iodate qu'il n'en faut pour transformer l'hyposulfite, la mise en liberté de l'acide iodique, et par conséquent de l'iode, accusera la fin de la réaction et témoignera de l'acidification de la liqueur. En ajoutant certains acides, la liqueur perd son alcalinité bien avant de donner la réaction de l'iode. Ainsi, elle devient neutre par l'addition de 2 molécules d'acide citrique (correspondant à $6HCl$), mais elle ne contient de l'iode libre qu'après une nouvelle addition de $1/4$ de molécule d'acide citrique. De même, elle est neutralisée par l'addition de deux molécules d'acide tartrique et donne de l'iode quand on en ajoute une troisième molécule. Dans ces deux réactions, on remarque que le tiers de l'hydrogène de l'acide organique est remplacé par du sodium, lorsque l'iode est mis à nu.

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 98. — 1872.

Sur l'effet du vide à une haute température sur les fers météoriques ; par M. J. W. MALLET (1).

Le fer météorique d'Augusta County (Virginie) se laisse forger aisément : si on le chauffe au rouge dans le vide, il se forge avec beaucoup plus de difficulté, et le morceau forgé laisse voir des fissures. Il ne se laisse plus forger du tout lorsqu'on l'a chauffé dans le vide au rouge blanc.

Sur l'argent natif filiforme ; par M. J.-H. GLADSTONE (2).

L'argent natif, par exemple celui de Kongsberg (Norwège), est en fibres déliées, contournées et souvent comme pliées sous un angle aigu. On peut obtenir artificiellement l'argent sous une forme semblable, en réduisant le nitrate d'argent par l'oxyde cuivreux ; celui-ci donne de l'oxyde et du nitrate cuivriques. Les filaments d'argent sont alors excessivement fins, contournés, rebroussant souvent chemin et se terminant quelquefois par une boule cristalline.

Sur la présence du didyme dans un échantillon de pyromorphite ; par M. Ch. HÖRNER (3).

Un échantillon de pyromorphite de Cumberland a donné les lignes d'absorption du didyme avec autant d'intensité que l'apatite (Pierre d'Asperge).

Sur un nouveau minéral, la ferrotungstine ; par M. H. TAMM (4).

Ce minéral, d'une localité inconnue, $D=12,5$, est pesant, d'un gris d'acier. Il contient 88 % de tungstène, 5,6 de fer, 0,15 de manganèse et 6,20 d'une substance indéterminée.

Sur les acides phosphotungstiques ; par M. C. SCHEIBLER (5).

L'auteur a fait connaître, il y a une dizaine d'années, à l'occasion d'un travail étendu sur les tungstates (6), les véritables carac-

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 110.

(2) *Chemical News*, t. xxvi, p. 109.

(3) *Chemical News*, t. xxvi, p. 109.

(4) *Chemical News*, t. xxvi, p. 13.

(5) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v., p. 801. — 1872, n° 15. — *Chemisches Centralblatt*, t. iii, p. 709 et 713.

(6) *Répertoire de chimie pure*, t. iii, p. 51.

tères de l'acide métatungstique qui, au nombre de ses propriétés les plus remarquables, possède celle de précipiter tous les alcaloïdes de leurs solutions acides. Au lieu d'employer l'acide métatungstique lui-même, dont la préparation est difficile, il se servait aussi de tungstate de soude, traité à l'ébullition par de l'acide phosphorique ; il admettait que la solution renfermait dans ce cas de l'acide métatungstique. Il s'est assuré depuis qu'il se forme dans ce cas de nouveaux acides ; ceux-ci se prêtent beaucoup mieux que l'acide métatungstique à la précipitation des bases organiques.

Lorsqu'on dissout le tungstate acide de sodium



dans l'eau bouillante avec la moitié de son poids d'acide phosphorique (solution de 1,13 de densité), on obtient après quelques jours de beaux cristaux d'un sel de sodium dont l'analyse conduit à la formule empirique $\text{P}^2\text{W}^6\text{O}^{31}\text{Na}^5\text{H}^{11} + 13\text{H}^2\text{O}$, que l'auteur ne donne encore qu'avec réserve. Les cristaux de ce sel appartiennent au système dissymétrique, avec le rapport des axes 0,8321 : 1 : 0,7030.

La solution de ce sel, traitée par le chlorure de baryum, fournit un sel barytique peu soluble qui, lavé à l'eau et décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide correspondant qui cristallise par la concentration en beaux octaèdres réguliers, très-efflorescents, d'un éclat adamantin, et dont la composition est exprimée par les rapports $\text{PW}^{11}\text{O}^{43}\text{H}^{15} + 18\text{H}^2\text{O}$. Cet acide est très-soluble dans l'eau ; une solution saturée à 12°5 en renferme 66,85 %.

Si l'on prend comme point de départ le tungstate de soude ordinaire, au lieu du tungstate acide, on obtient des cristaux, cubiques en apparence (mais non en réalité, d'après leurs propriétés optiques), et ayant pour composition $\text{PW}^{10}\text{O}^{38}\text{H}^{11} + 8\text{H}^2\text{O}$.

L'auteur compare ces acides phosphotungstiques aux acides silicotungstiques de M. Marignac : $\text{Si W}^{12}\text{O}^{42}\text{H}^8 + 29\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Si W}^{10}\text{O}^{32} + x\text{H}^2\text{O}$.

Ces acides phosphotungstiques, surtout le second, sont importants en raison de leur action sur les solutions d'alcaloïdes, qui sont le plus souvent précipités intégralement en solutions acides. Ainsi on obtient des précipités dans les solutions ne renfermant que $\frac{1}{10000}$ de strychnine à $\frac{1}{10000}$ de quinine. Ces précipités sont floconneux, volumineux, mais prennent peu à peu plus de densité ;

on peut les laver sans inconvénient avec de l'eau acidulée. Ce réactif ne se prête guère à la purification des alcaloïdes ; car il précipite en même temps les matières colorantes et pectiques. Cependant, ces dernières étant précipitées en premier lieu, on peut opérer par précipitations fractionnées. Pour séparer les bases précipitées, on traite le précipité par de la baryte ou de la chaux qui laissent des phosphotungstates insolubles.

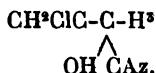
L'auteur poursuit l'étude des phosphotungstates.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur les dérivés chlorés de l'acétone ; par M. C. BISCHOFF (1).

L'auteur a cherché à préparer la dichloracétone d'après les indications de MM. Borsche et Fittig, par l'action du chlore sur l'acétone ; mais il n'a obtenu, comme l'a déjà observé M. Kriwaksin, que de la monochloracétone, accompagnée du produit de condensation. Cette monochloracétone bouillait à 118-121° et était identique avec celle de M. Riche, de M. Linnemann et de M. Henry, qui l'a obtenue récemment par la dichlorhydrine du glycide.

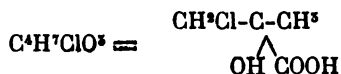
CYANHYDRATE DE MONOCHLORACÉTONE. Lorsqu'on fait digérer à chaud, au réfrigérant ascendant, pendant 24 heures, de la monochloracétone avec de l'acide cyanhydrique concentré, additionné d'alcool pour amener la dissolution complète de la chloracétone, on obtient une combinaison qui reste, après évaporation, à l'état d'un liquide mobile, légèrement coloré, soluble dans l'eau et ne distillant pas avec la vapeur d'eau comme le monochloracétone. La distillation dédouble cette combinaison ; aussi n'a-t-elle pu être complètement purifiée. Mais la facilité avec laquelle elle fournit de l'acide monochloracétonique met hors de doute sa constitution, représentée par la formule



ACIDE MONOCHLORACÉTONIQUE. Lorsqu'on fait digérer ce cyanhydrate avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à décomposition

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 863. — 1872, n° 16.

complète de l'acide cyanhydrique, on obtient par l'évaporation du mélange un acide cristallisable dans l'alcool et dans l'éther, et volatil en partie avec la vapeur d'eau, comme l'acide lactique et l'acide acétonique. La solution éthérée de cet acide, décolorée par le charbon, abandonne une huile qui se prend dans le vide en une bouillie cristalline. L'acide chloracétonique forme des prismes irrégulièrement développés ; il a une saveur acide, mais point d'odeur caractéristique. Il a pour composition



Sel de sodium. Masse cristalline déliquescente. Il faut le préparer à froid, car les alcalis décomposent l'acide à chaud.

Sel d'ammonium. L'acide, neutralisé par une solution alcoolique d'ammoniaque, fournit par l'évaporation dans le vide des cristaux prismatiques mal définis.

Sel de plomb. Masse vitreuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chloracétonate d'éthyle. Il se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide. L'eau le décompose, aussi ne peut-on le précipiter de sa solution alcoolique. Il faut évaporer au bain-marie jusqu'à expulsion de tout l'acide chlorhydrique, laver avec fort peu d'eau. Cet éther, qui se dédouble par la distillation, forme un liquide huileux doué d'une odeur faible, mais agréable.

Des essais préliminaires ont montré qu'on peut, dans cet acide, substituer le cyanogène au chlore, ce qui permet de réaliser la synthèse d'un acide qui serait isomérique avec l'acide *oxypropyrotartrique*. Cet acide n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

Sur quelques dérivés cyanés de l'acétone ; par M. F. URECH (1).

Les vapeurs de l'acide cyanhydrique anhydre sont absorbées avidement par l'acétone refroidie ; il y a dégagement de chaleur. Le produit de la réaction, abandonné pendant quelque temps à lui-même, passe pour la majeure partie à la distillation vers 120° ; le liquide distillé sent fortement l'acétone et l'acide prussique.

Il s'est formé ici une combinaison instable de l'acétone et de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 255. — 1872.

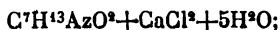
l'acide cyanhydrique, qui se dissocie en partie par la distillation; le nitrate d'argent en précipite tout le cyanogène à l'état de cyanure d'argent. Lorsqu'on abandonne cette combinaison instable pendant plusieurs mois à elle-même, ou qu'on la chauffe pendant quelques heures en vase clos à 100°, on obtient un liquide sirupeux, qui donne avec les acides étendus de l'acide acétonique (α oxisobutyrique) et un sel ammoniacal. Si l'on continue à chauffer pendant longtemps, le liquide laisse déposer des masses brunes visqueuses et ne fournit plus alors d'acide acétonique.

En faisant arriver peu à peu 2 molécules d'acide chlorhydrique fumant dans un mélange d'acétone et de cyanure de potassium pulvérisé, chauffant après la réaction pendant quelque temps à 100°, filtrant et lavant la partie insoluble avec de l'éther, l'auteur a obtenu de l'acide acétonique en solution étherée; le rendement est bon.

Si dans cette préparation on emploie des molécules égales de cyanure de potassium et d'acide chlorhydrique, la solution étherée ne renferme pas d'acide acétonique, mais une substance cristallisée en prismes, la *diacétone-cyanhydrine*, $C^6H^{12}O^2.CAzH$. L'auteur, dans une note préalable (1), a déjà décrit ce corps; nous compléterons ici son histoire. Le point de fusion est de 135°; mais lorsqu'on fait refondre plusieurs fois la même substance, ce point finit par monter à 152°.

La diacétone-cyanhydrine se sublime facilement sous la forme de fines aiguilles; elle distille avec la vapeur d'eau.

Lorsqu'on agite une solution étherée de ce corps avec du chlorure de calcium, le liquide laisse déposer par l'évaporation de grands cristaux, de la formule :

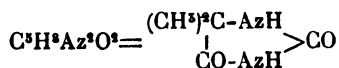


$4H^2O$ se dégageant à 100°.

ACÉTONYLURÉE $C^5H^8Az^2O^2$. — Lorsque, au lieu d'employer du cyanure de potassium pur, on emploie, dans la préparation de la diacétone-cyanhydrine, du cyanure commercial, qui renferme toujours du cyanate, on obtient un nouveau corps. Le liquide décanté, et évaporé légèrement pour chasser l'acétone non attaquée, laisse déposer du chlorure de potassium et la nouvelle substance en longs prismes. On sépare cette dernière en la reprenant par l'éther, et on la purifie par compression et sublimation. Il est bon de la mélanger, pour cette dernière opération, avec du sable quar-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1871, t. xvi, p. 290.

zeux. Elle se présente alors sous la forme d'aiguilles fines et possède la composition de l'*acétonylurée*



c'est-à-dire de l'urée dans laquelle deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le reste diatomique $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}^3)_2$ de l'acide acétonique. Ce nouveau corps a pris naissance en vertu de l'équation

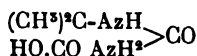


Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et se dépose par l'évaporation lente de sa dissolution en gros prismes brillants; la saveur est amère. Il fond à 175°, mais se sublime déjà au-dessous de cette température en aiguilles longues et cassantes. On peut le considérer comme de l'hydantoïne dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes méthyle.

Comme toutes les urées, la nouvelle substance se combine avec le nitrate d'argent, formant le composé $\text{C}^5\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{AgAzO}^3$, cristallisant en gros prismes très-solubles dans l'eau, qui détonent lorsqu'on les chauffe brusquement.

Chauffée en solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent récemment préparé, l'acétonylurée fournit de l'*argent-acétonylurée* $\text{C}^5\text{H}^7\text{AgAz}^2\text{O}^2$, poudre cristalline peu soluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir la nouvelle urée avec de l'eau de baryte, il ne se dégage pas d'ammoniaque et il ne se forme pas de carbonate de baryum; mais le liquide, traité par l'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte et épuisé par l'éther, laisse après l'évaporation un sirop qui se dessèche dans le vide en une masse blanche friable. Ce sel renferme $(\text{C}^5\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^2)^2\text{Ba}$: c'est le sel de baryum de l'acide *acétonyluramique*,



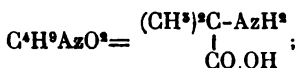
formé par fixation des éléments d'une molécule d'eau sur la nouvelle urée. Il possède une constitution tout à fait semblable à celle de l'acide hydantoïque.

Cet acide paraît être instable, car en décomposant ce sel de baryum par l'acide sulfurique, l'auteur a régénéré l'acétonylurée.

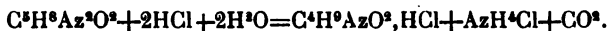
Décomposition de l'acétonylurée par les acides. — L'acide chlor-

hydrique en vase ouvert ne l'attaque pas sensiblement; mais lorsqu'on la chauffe avec l'acide fumant en vase clos vers 150-160°, il se forme de l'acide carbonique, du sel ammoniac, et un chlorhydrate organique qu'on peut séparer par l'alcool, dans lequel il est assez soluble. Il vaut mieux évaporer le contenu des tubes, chauffer le résidu avec de la potasse, aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, traiter par l'acide carbonique et reprendre par l'alcool après l'avoir évaporé à sec. Le nouveau produit se dissout et est purifié par cristallisation dans l'eau.

Ainsi purifié, il possède la formule de l'acide amidobutyrique



l'auteur lui donne le nom d'*acide α-amido-isobutyrique*, et explique sa formation par l'équation :



La quantité d'acide carbonique et de chlorure d'ammonium formé correspondent, comme l'auteur s'est assuré, à cette équation.

Cet acide cristallise dans l'eau en petites tables hexagonales, à réaction neutre et saveur sucrée, qui, chauffées avec précaution, se subliment sans fondre. Il forme une combinaison *cuivrique* qu'on obtient en faisant bouillir sa solution aqueuse avec du carbonate de cuivre; elle est en lamelles d'un bleu violacé, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et renferme $(\text{C}^4\text{H}^9\text{Az}^2\text{O}^2)^2\text{Cu}$. La combinaison *argentique* constitue de fines aiguilles soyeuses de la formule $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzO}^2.\text{Ag}$.

L'acide α-amido-isobutyrique forme un chlorhydrate



cristallisant en prismes courts incolores très-solubles dans l'eau, moins dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. Sa réaction est fortement acide; l'eau de cristallisation ne se dégage pas entièrement à 100°, et à une température un peu plus élevée le sel commence à perdre de l'acide chlorhydrique.

Le chloroplatinate est cristallin et soluble dans l'alcool éthéré.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate avec du nitrite de potassium, il se dégage de l'azote, en même temps qu'il se forme de l'acide acétonique.

Synthèse de l'acétonylurée en partant de l'acide α-amido-isobutyrique. — L'auteur a chauffé le sulfate de l'acide α-amido-

isobutyrique en solution aqueuse avec un excès de cyanate de potassium, et a obtenu, après séparation du sulfate de potassium par l'alcool, une masse sirupeuse qui, additionnée d'acide azotique, lui a fourni de l'acide *acétonyluramique* $C^5H^{10}Az^2O^3$ ou *α -uramido-isobutyrique*. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, mais insoluble dans l'éther; sa saveur acide est agréable. Il fond à 160° en perdant de l'eau.

Son sel d'*argent* $C^5H^9Az^2O^3Ag$ cristallise en aiguilles anhydres réunies en faisceaux.

L'acide *acétonyluramique*, chauffé pendant quelque temps vers 140° , perd de l'eau (11,69 %, théorie 12,33) sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en *acétonylurée*. En terminant, l'auteur dit qu'il a commencé à étudier l'action simultanée des acides cyanhydrique et cyanique sur d'autres acétones et sur l'aldéhyde.

Sur l'acide sulfoquercitique, et sur son dédoublement qui produit un sucre différent de la quercite; par M. C. SCHEIBLER (1).

M. Dessaignes a indiqué l'existence d'un acide sulfoconjugué de la quercite; mais il ne l'a pas décrit, non plus que ses sels. L'auteur a entrepris cette étude.

La quercite se dissout au bain-marie, sans altération, dans l'acide sulfurique. La solution étendue d'eau et neutralisée par le carbonate de baryum fournit un sel barytique incristallisable et restant à l'état visqueux après l'évaporation. L'acide sulfoquercitique lui-même, mis en liberté par la saturation exacte de ce sel par l'acide sulfurique, est incristallisable. Il en est de même des autres sels qui forment des espèces de vernis.

Le sel de baryum, chauffé en solution aqueuse à $120-125^\circ$, se décompose: il se dépose du sulfate barytique et la solution contient un sucre différent de la quercite et cristallisant, après neutralisation, en petites aiguilles brillantes ou en prismes. Ce sucre, dont l'étude n'est pas terminée, est peut-être identique avec la dulcité ou la mannite; dans ce cas il résulterait simplement d'une fixation de H^2O .

L'auteur se propose de voir si les acides sulfomannitique et sulfodulcitique fournissent de même des sucres particuliers.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 845. — 1872, n° 16.

Sur une combinaison de sucre de raisin et de chlorure de sodium ; par M. C. SCHEIBLER (1).

L'auteur a obtenu une combinaison cristallisée, non efflorescente et non déliquescence de sucre de raisin et de chlorure de sodium $2\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{NaCl} + \text{H}^2\text{O}$. Ce sel se prête très-bien au titrage de la liqueur de Fehling. On l'obtient en abandonnant à elle-même une solution concentrée de sucre de raisin, exempt autant que possible de glucose, et de chlorure de sodium. Il se forme à la surface une couche de moisissure à laquelle sont suspendus une foule de petits cristaux ; la majeure partie de ceux-ci se trouvent sur le fond du vase. Ces cristaux sont très-brillants et assez irrégulièrement développés.

Sur un citrate de baryum ; par M. E. SONSTADT (2).

L'auteur, dans une note précédente, a prouvé la neutralité chimique, vis-à-vis d'une liqueur particulière, des citrates dans lesquels la moitié de l'hydrogène est remplacée par un métal. Ces citrates contiennent donc des équivalents fractionnaires, à moins que l'on n'y triple la formule de l'acide citrique : $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{M}^2\text{O}^{21}$; leur composition se rapproche beaucoup de celle attribuée à une classe de citrates décrits dans les livres $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{M}^5\text{O}^{14}$. Dans le but de savoir si cette dernière formule est exacte, et comme le composé $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{M}^5\text{O}^{14}$ doit être séché pour l'analyse à une température voisine de celle où il se décompose, M. Sonstadt s'est contenté de chercher si l'acide citrique peut s'unir à 8 molécules de citrate tribasique (ce qui produirait le sel dont il a fait connaître la composition), ou à 5 molécules seulement, ce qui donnerait les sels décrits dans les livres. Il a mêlé les solutions de sel et d'acide, ajouté du chlorure de baryum, puis un volume double d'alcool. Le liquide filtré est à peine acide dans le premier cas ; il l'est fortement dans le second, et son acidité correspond à peu près à ce qu'elle devrait être, si le sel de baryte contenait effectivement $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{Ba}^4\text{O}^{21}$.

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 692.

(2) *Chemical News*, t. XXVI, p. 148.

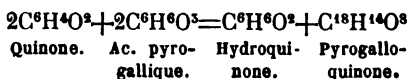
Sur la phénoquinone et les combinaisons analogues;
par **M. WICHELHAUS** (1).

L'auteur a décrit (2), sous le nom de phénoquinone, un produit d'oxydation du phénol. Il confirme aujourd'hui la formule $C^{18}H^{14}O^4$ qu'il lui a assignée. Les produits formés en même temps sont non-seulement la quinhydronne, mais aussi l'hydroquinone.

Les cristaux rouges de phénoquinone se colorent en bleu par la potasse et en vert par la baryte ou par l'ammoniaque. Ils s'altèrent à la longue spontanément.

Pour ce qui concerne les phénols polyatomiques dérivés de la benzine, on sait que l'hydroquinone fournit sous l'influence des agents oxydants le même produit, la quinhydronne, par l'action de la quinone. L'acide pyrogallique fournit ainsi deux produits différents.

Lorsqu'on mélange, dans le rapport de leurs poids moléculaires, de la quinone et de l'acide pyrogallique en solution concentrée, il se produit une dissolution rouge qui se prend bientôt en une masse cristalline. On filtre celle-ci, on la lave à l'eau et on la fait recristalliser dans l'alcool ou bien on la sublime. On obtient ainsi des aiguilles rouge-brique, mates ou brillantes, suivant le mode de purification, insolubles dans l'eau, non fusibles à 200° et sublimables à cette température, mais non sans déchet. La composition de ce corps est $C^{18}H^{14}O^8$; l'auteur le nomme *pyrogalloquinone*. Dans sa préparation, il se forme en même temps de l'hydroquinone $C^6H^6O^2$, et la réaction se représente par l'équation :



Les alcalis décomposent la pyrogalloquinone en produisant des colorations passagères. L'ammoniaque donne une solution bleue très-altérable. L'oxydation par l'acide chromique donne un autre produit. On laisse tomber lentement, en agitant sans cesse, une solution d'acide pyrogallique dans une solution refroidie d'acide chromique. On agite ensuite le mélange avec de l'éther, et l'on distille la couche éthérée. Il reste une croûte jaune-rouge peu

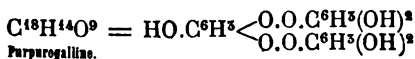
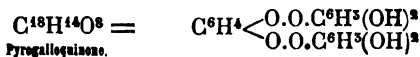
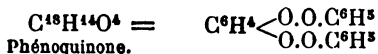
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 846. — 1872, n° 16.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 455.

soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans le chloroforme et dans la benzine. Par cristallisation dans l'alcool bouillant, ce qui décompose une partie du produit, on obtient des aiguilles feutrées, d'un rouge clair, fusibles au delà de 200°, et ne se sublimant pas sans de grandes pertes. Ce produit est coloré en bleu par l'ammoniaque ; la coloration s'altère rapidement. Sa composition est représentée par la formule $C^{18}H^{14}O^9$.

L'auteur donne à ce corps le nom de *purpurogalline*, que M. A. Girard a donné au produit d'oxydation de l'acide pyrogallique par le nitrate d'argent ou par le permanganate de potasse, avec la formule $C^{20}H^{16}O^9$. L'auteur croit à l'identité de ces produits.

Les produits d'oxydation ci-dessus se représentent par les formules rationnelles :



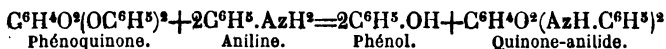
La formule $C^{18}H^{14}O^6$ pour la quinhydrone (hydroquinone verte) s'accorde mieux avec les analyses de M. Wœhler que la formule admise $C^{18}H^{10}O^4$. Tous les phénols examinés, crésylol, thymol, résorcine, α et β naphтол, réagissent sur la quinone, tandis que les autres composés hydroxylés, tels que la mannite, le glucose, etc., sont sans action. La thymoquinone agit comme la quinone, tandis que l'anthraquinone, si difficile à réduire, est sans action sur les phénols.

Restait à examiner l'action des quinones et des phénols modifiés par substitution.

La trichloroquinone, en agissant sur l'hydroquinone ou sur l'acide pyrogallique, donne naissance à de la quinhydrone ou à de la pyrogalloquinone. Au contraire, par l'action de la tétrachloroquinone sur l'acide pyrogallique, action qui n'a lieu qu'à 100° en tubes scellés, on obtient un produit qui renferme tout le chlore de la tétrachloroquinone.

Le thiophénol C^6H^5SH agit comme le phénol sur la quinone. Cette dernière se transforme d'abord en quinhydrone et, par une action subséquente, en hydroquinone incolore. Il ne paraît pas se former de produit particulier.

Lorsqu'on traite la phénoquinone par l'aniline, on obtient des lamelles brillantes, d'un rouge brun, à odeur de phénol, qui ont pour composition $C^{18}H^6Az^2O^2$; c'est la quinone-anilide qui se forme évidemment d'après l'équation :



M. Hofmann (1) avait représenté la quinone-anilide par la formule $C^{18}H^4Az^2O^2 = C^6H^2(AzH.C^6H^5)^2O^2$. L'auteur ne pense pas qu'elle se forme par la substitution du reste de l'aniline à de l'hydrogène, mais bien par addition de ce reste à l'oxygène quinonique.

Sur quelques produits de substitution de la diméthylaniline;
par M. G. KRELL (1).

La diméthylaniline pure, soumise à l'action du chlore, donne naissance aux produits suivants :

Diméthylaniline monochlorée $C^6H^4Cl(CH^3)^2Az$. Liquide incolore, très-réfringent, bouillant vers 212° . Son chlorhydrate est très-déliquescant et cristallise difficilement. Les autres sels n'ont pas été obtenus cristallisés. Le chloroplatinate forme de beaux cristaux.

Diméthylaniline bichlorée $C^6H^3Cl^2(CH^3)^2Az$. Liquide semblable au précédent, bouillant à 234° . Ses sels, sauf le chloroplatinate, sont incristallisables.

Diméthylaniline trichlorée $C^6H^2Cl^3(CH^3)^2Az$. Aiguilles incolores, fusibles à 32° et bouillant à 257° . Il donne des sels cristallisables.

L'auteur décrit, en outre, la *diméthylaniline binitrée* $C^6H^3(AzO^2)(CH^3)^2Az$ et la *diméthylaniline trinitrée*.

La première forme des lamelles rhombiques jaunâtres, détonant par la chaleur, fusibles à 105° .

La seconde est en lamelles nacrées jaunes, fusibles à 115° .

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 878. — 1872, n° 16.

De la présence, dans un morceau de pin récent, de l'hydrocarbure fossile la fichtélite, par M. MALLET (1).

Les interstices compris entre les différentes couches d'une poutre de *Pinus Australis* ont présenté des croûtes cristallines, solubles dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther, donnant par évaporation de jolis cristaux monocliniques, fusibles à 45° et offrant la composition de la fichtélite : $\text{nC}^{10}\text{H}^{16}$.

Extraction de l'esculine, par M. R. T. FAIRTHORNE (2).

L'écorce de marronnier d'Inde est pulvérisée, humectée d'ammoniaque faible, épuisée par ce liquide. On évapore à consistance sirupeuse, on fait une pâte avec le produit et de l'alumine pure. La masse séchée est pulvérisée et bouillie pendant cinq minutes avec de l'alcool fort (95 %); filtrée, puis reprise par une nouvelle quantité d'alcool. Les liqueurs donnent l'esculine impure. On la purifie en la laissant en contact pendant 24 heures avec de l'eau froide additionnée de la moitié de son volume d'éther, puis on la lave sur le filtre avec un peu d'eau froide. On peut enfin la sécher, la pulvériser et la laver sur le filtre avec de la benzine.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la composition du chlorure de chaux; par M. J. KOLB (3).

L'auteur critique les résultats et la méthode analytique employée par M. Crace-Calvert (4), qui a trouvé que le chlorure de chaux renferme les deux tiers de son chlore à l'état de chlorure de calcium. Il rappelle ses expériences antérieures (5) qui ont établi que le chlorure de chaux renferme CaOCl_2 , soit en équivalents $\text{CaOCl}=\text{CaO}, \text{ClO}+\text{CaCl}$ comme on l'admet généralement. Tous les chlorures de chaux de bonne qualité se rapprochent beaucoup de cette formule.

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 159.

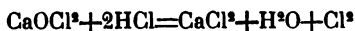
(2) *Chemical News*, t. xxvi, p. 4.

(3) *Comptes rendus*, t. Lxxv, p. 1181.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 523.

(5) *Idem*, t. ix, p. 82.

Lorsqu'on fait absorber 1 litre de chlore par de la chaux, puis qu'on traite le chlorure obtenu par l'acide chlorhydrique, par exemple, on ne pourrait, d'après M. Calvert, remettre en liberté que les deux tiers du chlore absorbé, tandis qu'en réalité on remet en liberté *tout* le chlore absorbé, ce qui ne peut s'expliquer que par l'équation :



Tous les producteurs de chlorure de chaux le savent très-bien, et s'il en était autrement, ils auraient depuis longtemps constaté cet écart d'un tiers signalé par M. Calvert. L'erreur dans laquelle est tombé ce dernier ne peut tenir qu'à la méthode analytique qu'il a employée. La méthode qu'a fait autrefois connaître l'auteur consistait à doser par *chlorométrie* la quantité de chlore contenue à l'état d'acide hypochloreux, puis le chlore total à l'état de chlorure d'argent, après avoir décomposé l'hypochlorite par l'ammoniaque.

M. Calvert procède autrement : il décompose l'hypochlorite par l'acide carbonique, et dose le chlorure de chaux dans la liqueur filtrée. Cette méthode ne peut être exacte ; car, lorsqu'on porte à l'ébullition une solution d'acide hypochloreux avec du carbonate de chaux, une partie de ce dernier est transformée en chlorure de calcium. Il en résulte que dans la méthode de M. Calvert la quantité de carbonate de chaux obtenue (et indirectement l'acide hypochloreux) est trop faible, en même temps qu'on obtient un chiffre trop fort pour le chlorure de calcium.

Une objection analogue s'élève contre la seconde méthode de M. Calvert : traitement du chlorure de chaux sec par l'alcool. On ne retrouve ainsi sur le filtre qu'une petite quantité d'hypochlorite, une grande partie étant transformée en chlorure de calcium. L'auteur a fait des analyses comparatives d'un même chlorure de chaux par son procédé et par celui de M. Crace-Calvert :

	Procédé Kolb.	1 ^{er} procédé Calvert.	2 ^e procédé Calvert.
Hypochlorite.	36,4	28,8	traces
Chlorure de calcium.	30,2	39,6	35,4

Il se peut aussi que M. Calvert ait opéré sur des chlorures de chaux mal fabriqués ou altérés.

Propriétés et applications de la kiesérite; par M. GRUNEBERG (1).

Les sels de draguage de Stassfurt renferment environ 12 % de kiesérite ($\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$), qui se distingue du sel d'Epsom ($\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$) par sa faible solubilité dans l'eau froide. Ce sel se dépose en même temps que les autres sels insolubles dans les canaux de lévigation, lors du lavage des sels de Stassfurt. On opère par lévigation le départ des matières plus légères déposées en même temps, puis on entasse la kiesérite dans des formes en fer dans lesquelles une partie se transforme, avec élévation de température, en sel à $7\text{H}^2\text{O}$. Le reste de la kiesérite se prend en une masse solide (block kiesérite) qui est livrée au commerce et qui renferme environ 60 % MgSO^4 .

Les applications de la kiesérite ne se sont pas bornées à la fabrication du sulfate de potasse et du sulfate de magnésie cristallisé. La majeure partie de ce sel est expédiée en Angleterre, où il remplace la dolomie et la magnésite pour la préparation du sulfate de magnésie, et est employé pour l'apprêt des tissus de coton. Le sulfate de magnésie provenant de la kiesérite est très-recherché pour les verreries, parce qu'il est exempt de fer. Un autre usage de la kiesérite, qui a pris une certaine importance, est son emploi en agriculture, où il peut quelquefois remplacer le plâtre avec avantage.

Tous ces emplois, et quelques autres, ne suffisent pas à utiliser la totalité de la kiesérite (environ 100,000 quintaux) produite par les usines de Stassfurt. Il est donc à désirer que ces usages se multiplient. Il faudrait lui trouver un emploi, dans le bâtiment, par exemple, qui en consomme de grandes quantités. L'auteur a préparé dans ce but un sulfate double $\text{CaSO}^4 + \text{MgSO}^4 + \text{MgO}$, en mélangeant deux équivalents de kiesérite avec un équivalent de chaux et de l'eau; ce produit ne présente pas assez de dureté pour être utilisé tel quel. Mais lorsqu'on l'expose à une forte calcination, puis, qu'on le gâche avec de l'eau après avoir été pulvérisé, il durcit en donnant une masse analogue au marbre. Sa dureté est alors comprise entre celle du gypse et celle du marbre; il se laisse polir et résiste dans une certaine mesure à l'action de l'humidité. Il pourrait trouver de l'emploi dans l'ornementation architecturale des parties non exposées aux pluies.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 840. — 1872, n° 16.

Sur le pourpre de Cassius; par M. H. DEBRAY (1).

La composition du pourpre de Cassius varie avec son mode de préparation; mais, dans tous les cas, elle est telle qu'on peut toujours le représenter par du bioxyde d'étain hydraté et de l'or métallique. C'est ainsi que Macquer déjà envisageait sa constitution. Sa couleur est d'autant plus foncée qu'il contient plus d'or. Proust ayant remarqué que l'ammoniaque dissout le pourpre de Cassius encore humide, ce corps fut envisagé non plus comme un mélange mais comme une combinaison de stannate stanneux et de stannate aureux, le sous-oxyde d'or étant en quantité telle que son oxygène fût suffisant pour transformer tout l'oxyde stanneux en oxyde stannique.

L'auteur considère ce pourpre de Cassius comme une laque d'acide stannique (ou métastannique) colorée par de l'or très-divisé. La matière colorante de cette laque est devenue alors insoluble dans son dissolvant habituel, le mercure, comme les couleurs bon teint résistant à l'eau par suite de leur union avec le tissu ou le mordant. Les expériences suivantes viennent à l'appui de cette manière de voir.

On fait bouillir un mélange de chlorure stannique et d'acétate de soude; l'oxyde stannique se précipite. On verse alors dans la liqueur chaude un peu de chlorure d'or, puis de l'oxalate de potasse. La réduction de l'or s'opère immédiatement, une petite partie se précipite sur les parois du vase, la presque totalité sur l'oxyde d'étain qui prend alors la couleur ordinaire du pourpre de Cassius.

On obtient une laque toute semblable avec de l'alumine précipitée. Ces deux laques ne perdent pas leur couleur par l'agitation avec du mercure. La préparation ordinaire du pourpre de Cassius ne diffère de la précédente qu'en ce que l'oxyde stannique et l'or sont précipités en même temps, ce qui est évidemment préférable.

Reste à expliquer la solubilité de cette laque dans l'ammoniaque. Cette solution, qui est toujours trouble par réflexion, laisse déposer lentement de l'or métallique, l'oxyde d'étain restant seul dissous. Ce fait est tout naturel si le pourpre de Cassius est une laque; il est au contraire difficile à expliquer si l'or y est contenu à l'état d'oxyde, car l'action de l'ammoniaque sur les métaux pré-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1025.

cieux donne des produits plus ou moins complexes, mais ne met jamais le métal en liberté.

Mercadieu a remarqué que, dans l'essai des métaux précieux, on obtient une matière très-analogue au pourpre de Cassius quand on dissout dans l'acide azotique de l'argent tenant un peu d'étain et d'or. Comme l'or est inattaquable par l'acide azotique, il en concluait que le pourpre de Cassius renferme l'or à l'état métallique, opinion qui a été partagée par Gay-Lussac. Ce pourpre ne diffère de l'autre que par son insolubilité dans l'ammoniaque. Cela tient uniquement à l'insolubilité de l'oxyde stannique lui-même préparé dans ces conditions.

Sur la fusion du platine, par M. H. VIOLETTE (1).

L'auteur a opéré dans un fourneau à vent communiquant avec une bonne cheminée de 80 mètres de hauteur, dont le tirage énergique était entretenu par huit autres grands foyers. Le combustible était le charbon de cornues à gaz et le creuset, un creuset du même charbon enfermé dans un creuset de Hesse. Ce dernier fond en partie, mais celui de charbon se maintient bien. L'auteur a fondu ainsi en une heure 50 grammes de platine (2).

L'auteur a répété dans son four l'expérience d'Ebelmen, consistant à préparer l'alumine cristallisée en chauffant un mélange d'alumine et de borax. Le borax ayant été entièrement volatilisé, on trouva le creuset de charbon tapissé de petits cristaux durs et translucides d'alumine cristallisée.

Brevets métallurgiques français.

89918. — *Perfectionnements apportés dans le traitement des minerais de fer et la production de l'acier fondu directement de ces minerais.* — SIEMENS, 7 mai 1870, et addition du 2 août 1871.

L'auteur rappelle d'abord le contenu des brevets pris antérieurement par lui sur le même sujet, et indique les inconvénients des anciennes dispositions et les modifications qu'il croit utiles. Dans la disposition nouvelle, l'appareil de réduction et l'appareil

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1027.

(2) Le secrétaire perpétuel de l'académie des sciences fait remarquer dans une note que le point de fusion du platine pourrait bien se trouver abaissé par la présence de charbon, de silicium ou même de soufre.

de fusion sont séparés. Le minerai de fer est d'abord converti en gâteaux ou pains de fer plus ou moins réduit et cémenté (1). Ces masses ferrugineuses sont ensuite fondues avec ou sans addition de fonte ou de spiegeleisen. Les appareils employés, pour la description desquels nous renvoyons au brevet original, sont tous des appareils à gaz et à chaleur régénérée : ils comprennent un four de réduction, analogue comme forme à un four à puddler. On charge sur la sole 100 kilogrammes de minerai de fer (hématite), en fragments assez petits, renfermant, par exemple, 10 % de silice et 5 % de calcaire, mélangé avec 3 % de coke ou d'anthracite pulvérisés. On avait étendu sur la sole, avant le chargement du minerai, 100 kilogrammes de coke léger. Au bout de 3 ou 4 heures, la matière devient fluide et se met à bouillonner sous l'influence réductrice des morceaux de coke qui nagent dans la masse. On ajoute encore 5 à 10 % de carbone. Lorsque la masse devient pâteuse, on la retire au moyen de rables et on en remplit des moules contenant une certaine quantité de coke ou de minerai en partie réduit. Quand ces gâteaux sont suffisamment solidifiés, on les retire des moules et les transporte dans des chambres chaudes, à atmosphère réductrice, où on les conserve jusqu'au moment de s'en servir. Ces chambres sont constituées par trois grands moufles chauffés au gaz, dans lesquels on place les gâteaux de fer plus ou moins réduit, formant trois catégories.

Pour la production du fer ou de l'acier, on fond de la fonte dans un four à réverbère chauffé au gaz et muni sur une de ses faces d'une chambre chaude dans laquelle on introduit les gâteaux de fer réduit ; ils y prennent une température élevée et sont successivement poussés dans le bain de fonte, où ils se dissolvent. Des prises d'essai successives indiquent le moment où l'on doit arrêter cette addition de lingots ferreux. On ajoute alors une certaine quantité de spiegeleisen et on coule le métal obtenu.

Le travail peut également se faire sans employer de fonte, au moyen des trois catégories de gâteaux plus ou moins réduits et plus ou moins carbonés qu'on fond dans des proportions convenables.

Dans l'addition qu'il prend à ce brevet, l'auteur revendique la réduction des minerais mélangés avec des matières carbonées solides dans une cornue verticale ou inclinée, où arrivent les gaz

(1) Voyez *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 141. Brevet 91913.

chauds réducteurs, l'air se trouvant admis vers le sommet de la cornue de manière à brûler les gaz réducteurs et échauffer la masse. (La disposition décrite est la même que celle indiquée t. XVIII, p. 142, d'après un brevet du même auteur.) On forme des blocs massifs de minerai réduit et de minerai fondu, contenant certaines proportions de fondants, des blocs de minerai réduit et de fonte, des blocs de minerai manganésifère et de fonte manganésifère.

Le métal fondu est obtenu par fusion de ces divers blocs mélangés en proportion convenable, et addition de ferro-manganèse ou de fonte manganésée.

92752. — *Mode de traitement des cuivres bruts tels qu'ils arrivent des pays de production.* — BULOT, 15 septembre 1871.

Ce procédé consiste à insuffler de l'air dans le bain de cuivre fondu, de manière à produire l'affinage. Le résultat est obtenu beaucoup plus rapidement que par l'ancien procédé, où l'affinage se fait lentement au contact de l'air : les pertes sont moindres et la consommation de combustible est diminuée.

92831. — *Perfectionnements dans la construction des fours et foyers.* — MACKENZIE, 27 septembre 1871.

L'auteur décrit un générateur à gaz avec trémie de chargement refroidie à volonté par un courant d'eau, grille inclinée, et ouvreaux situés dans la voûte du foyer, de manière que le courant d'air destiné à brûler le combustible gazeux se produise en sens inverse de ce courant et que le mélange du gaz avec l'air soit plus complet et la combustion plus parfaite.

92825. — *Méthode pour déposer les alliages de nickel et fer par l'électricité.* — FEARNE, 28 septembre 1871.

L'alliage de nickel et de fer posséderait une couleur plus agréable que le nickel seul, et produirait surtout un bon effet avec l'or. Le bain s'obtient en dissolvant 24 % de chlorhydrate d'ammoniaque dans 160 % d'eau, et saturant la solution de protoxyde de nickel en chauffant à 49°. On prépare d'autre part une égale quantité de la solution ammoniacale précédente (sans nickel) et on l'ajoute à la solution de nickel. On charge le bain de fer en y dissolvant du fer sous l'influence de l'électricité jusqu'à ce que le dépôt obtenu à l'autre pôle soit formé par l'alliage voulu. Les objets à recouvrir de l'alliage de nickel et de fer sont immergés dans le bain en présence d'une anode double de nickel et de fer, dont on peut faire varier les surfaces respectives immergées, et sou-

mis à un courant électrique. Pour recouvrir le fer ou l'acier, on dépose d'abord une mince couche de cuivre.

93193. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer-blanc terne ou brillant.* — MOREWOOD, 7 novembre 1871.

L'invention consiste à produire au-dessous du bain d'étain fondu une circulation de la graisse, de manière à remplacer la partie rendue mousseuse sous l'influence des plaques humides introduites dans le bain par de la graisse nouvelle. L'inventeur décrit une disposition spéciale pour arriver à ce résultat.

93437. — *Perfectionnements dans les fourneaux à fondre le fer.* — WILSON, 27 novembre 1871.

Le but de l'auteur est d'arriver à fondre de grandes masses de fer au cubilot, sans avoir besoin de les briser en menus fragments. Il décrit une disposition d'appareils pour le chargement et la fusion des pièces de fer ou de fonte.

93417. — *Appareil à air chaud.* — HYPERSIEL, 1^{er} décembre 1871.

Cet appareil consiste en une série de tuyaux doubles en fer, chauffés d'une manière convenable. L'air s'échauffe dans l'espace annulaire compris entre les tuyaux.

93453. — *Système de chauffe applicable aux fours à zinc, ainsi qu'aux fours à flamme en général, aux fours à réverbère et aux foyers des chaudières.* — HAUZEUR, 2 décembre 1871.

Au moyen d'une disposition spéciale, pour la description de laquelle nous renvoyons au brevet original, l'auteur brûle des charbons pulvérisés ou très-menus, tombant dans un courant d'air ascendant; il décrit spécialement l'application du procédé aux fours à zinc.

93647. — *Perfectionnements apportés au puddlage du fer et aux appareils qui s'y rapportent.* — SELLERS, 2 décembre 1871.

L'invention consiste spécialement dans l'emploi d'un four rotatif de puddlage, dans lequel la flamme suit les parois circulaires: le four est de préférence sphérique. Certaines dispositions mécaniques que nous n'avons pas à décrire permettent de donner au four les mouvements nécessités par le travail.

85817. — *Perfectionnements apportés au chauffage des fours.* — SIEMENS, 28 mai 1869, et add. du 30 août 1870 et du 7 déc. 1871.

Les additions au brevet indiquent des dispositions de générateurs à gaz dans le but d'éviter le dépôt, dans les tubes de con-

duite, de suie et d'hydrocarbures provenant de la distillation de la houille, et d'utiliser ces matières par une combustion plus complète. On y trouve également la description d'un nouveau four à verre à fusion continue.

93525. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier et de l'oxyde de fer.* — LARKIN, LEIGHTON et WHITE, 8 décembre 1871. — Voy. brevets anglais, n° 1518, t. XVII, p. 189.

93533. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.* — SELLERS, 9 décembre 1871.

Le procédé consiste à fondre dans des fours convenables les loupes de fer puddlé. On peut ainsi éliminer d'une manière plus complète les impuretés et les scories qui ne peuvent être complètement chassées par le cinglage et le corroyage et altèrent les qualités du métal. Dans la fabrication des rails, le laminage ne donne jamais une soudure absolument parfaite des diverses barres qui constituent le paquet, et les produits obtenus avec un métal coulé en lingots sont plus homogènes.

L'acier s'obtient en ajoutant aux loupes puddlées une certaine quantité de fonte ou de spiegel, qui amène le métal de l'état « musky » à l'état fluide : on procède alors à la coulée.

93259. — *Bronze de platine.* — HÉLOUTS, 11 décembre 1871.

L'invention consiste dans ce fait qu'en alliant une petite quantité de platine à du nickel impur, on le rendrait inoxydable et inattaquable aux acides employés dans la vie domestique, comme le vinaigre. Il est nécessaire d'ajouter au mélange des métaux une certaine quantité d'étain pour obtenir la combinaison. Les métaux sont fondus au creuset brasqué sans addition de fondants. L'auteur cite les alliages suivants :

	Ni	Pt	Sn	Ag.
Pour couverts.....	100	1	10	»
Pour cloches.....	100	1	20	2
Pour objets de luxe, etc...	100	1/2	15	»
Pour télescopes.....	100	20	20	»

Dans une addition postérieure, l'auteur indique qu'en augmentant un peu la quantité de platine, on peut rendre inoxydable un poids de cuivre égal aux deux tiers du poids de l'alliage. L'alliage suivant rentrerait dans ce cas :

Laiton.....	120.
Platine.....	5 à 10.
Nickel.....	60

Le bronze d'aluminium pourrait, de même, être rendu inattaquable par l'addition d'un peu de platine.

93631. — *Application de certaines substances à la production de la fonte malléable ou fer malléable par la cémentation.* — TILDESLEY, 21 décembre 1871.

L'auteur remplace l'oxyde de fer employé dans les caisses de cémentation par les résidus du grillage des pyrites de cuivre ou des pyrites de fer.

93576. — *Procédé d'agglomération des matières siliceuses destinées à la fabrication de briques extraréfractaires.* — COMPAGNIE DES FONDERIES ET FORGES DE TERRE-NOIRE, LA VOULTE ET BESSÈGES, 20 décembre 1871.

Le procédé consiste à mélanger à du sable quarzeux pur une solution saturée de chlorure de calcium en quantité suffisante pour pouvoir mouler la pâte. Pendant la cuisson des briques ainsi formées, une partie du chlorure de calcium se décompose, et les divers grains quarzeux s'entourent d'un vernis de silicate de chaux qui les réunit entre eux.

Revue des Brevets français.

93064. — *Vernis destiné aux carènes des navires en fer.* — MOUREY, Marseille, 9 novembre 1871.

On fait fondre dans un matras en cuivre : 5 kilogr. de résine, 5 kilogr. de gomme laque, 2 kilog. de galipot en larmes, et l'on ajoute au mélange fondu 21 kilogr. d'esprit-de-vin dans lequel on a dissous 3 kilogr. d'huile de ricin ou d'une autre huile.

Quand le tout est parfaitement homogène, on y mélange une quantité suffisante d'oxyde de fer ou de tout autre couleur.

Ce vernis séchant en moins d'une heure, on peut donner à un navire en un jour deux couches de vernis et une dernière couche de peinture quelconque.

93106. — *Perfectionnements apportés à l'emploi de l'indigo dans l'impression et la teinture.* — SCHUTZENBERGER et de LA LANDE, 23 octobre 1871.

Ce nouveau procédé se trouve déjà décrit dans ce recueil, 1871, t. XVI, p. 182.

93116. — *Confection et emploi de vases propres à la conser-*

vation, à l'usage ou au transport des liquides, notamment des acides fluorhydrique et hydrofluosilicique. — FAURE et KESSLER, Clermont-Ferrand, 18 novembre 1871.

Ce système consiste à prendre deux vases ou deux tonneaux insérés l'un dans l'autre de manière à ménager entre eux, à l'aide de taquets en bois (ou de vis en laiton traversant le tonneau extérieur, et s'appuyant sur le tonneau intérieur), un écartement de 1 ou 2 centimètres, que l'on emplit de goudron épaissi, après avoir fermé la bonde du tonneau intérieur; l'ouverture du tonneau extérieur étant plus large, il est facile de retirer par celle-ci le bouchon du vase intérieur. On peut également verser dans le vase intérieur du goudron; en agitant, il s'en tapisse et devient imperméable. Malgré ce vernis, il y a des substances qui attaquent le bois ou le goudron. Il faut donc avoir recours à d'autres substances préservatrices.

Les inventeurs citent le paraffine, la stéarine, la cire, les corps résineux, les graisses, la naphthaline, etc. Ce procédé peut également s'appliquer pour construire de grands réservoirs étanches, en bâtissant sur du brai ou de l'asphalte des murs doubles entre lesquels on coule les matières préservatrices.

93118.—*Conservation des légumes à l'état naturel.* — GEORGES, Paris, 26 octobre 1871.

On met les légumes en contact avec une dissolution saline renfermant 50 % de sel marin et 50 % de carbonate de sodium. Après une immersion de quelques minutes la couleur est fixée, et quand on a obtenu la nuance désirée, on enferme le produit dans des vases opaques soigneusement bouchés, que l'on dépose dans un endroit humide et obscur. Après quelques jours on remplace le premier bain par de l'eau filtrée additionnée de sel marin et de 2 % de sulfate de sodium ou bien on les laisse égoutter simplement sur un tamis et on les fait cuire pendant 15 ou 60 minutes dans des boîtes hermétiquement fermées.

93254. — *Fondants servant à souder les métaux et les alliages et principalement le bronze d'aluminium.* — GAUDUIN, Paris, 11 novembre 1871.

L'inventeur remplace le borax par les fluorures simples ou doubles combinés entre eux de manière à leur donner plus de fusibilité et certaines propriétés appropriées à chaque espèce de soudure. Pour le bronze d'aluminium, il emploie un mélange de

cryolithe et de chlorure de baryum ; pour le cuivre, la cryolithe seule étant trop peu fusible, il faut un mélange de 3 % de cryolithe 1^{re}, 5 acide phosphorique hydraté ou 3 % de phosphate d'ammoniaque. Enfin, il obtient encore un bon fondant en mélangeant le fluorure d'aluminium, le fluorure de sodium et la phosphate de soude ou de potasse.

93255. — *Enduit sous-marin.* — GINIÉ, 28 novembre 1871.

On prépare une pâte avec du minium et de l'huile de lin qu'on a fait bouillir pendant un temps déterminé avec du peroxyde de manganèse ou avec de l'oxyde de plomb. Cette pâte se conserve pendant longtemps, lorsqu'on la couvre d'eau.

Au moment de s'en servir on la mélange à froid avec une certaine quantité de la même huile de lin et on l'applique au pinceau. Au bout de 4 à 5 heures elle est sèche et on étend alors une seconde couche d'une couleur préparée en mélangeant la même pâte de minium et d'huile de lin avec une solution, faite à chaud, de bitume dans l'essence. Cette seconde couche sèche en 8 heures.

93263. — *Procédé d'épaississement et de durcissement des corps gras en général.* — LIONNET, père et fils, Paris, 11 novembre 1871.

On fait chauffer avec précaution et en agitant continuellement le mélange d'un corps gras avec 10 % d'hydrate de chaux ou de tout autre oxyde approprié. On obtient ainsi une masse onctueuse et malléable dont la consistance et la dureté varient avec la nature des composants employés, et augmentent par le refroidissement et avec le temps. On peut incorporer dans cette masse un grand nombre d'autres substances colorées ou non.

Ce produit pourra servir à la peinture murale, à la fabrication d'enduits hydrofuges, d'instruments de chirurgie, etc.

93315. — *Appareil producteur du gaz acide hypochloreux.* — DEMAILLY, 17 novembre 1871.

Cette invention a pour objet la combinaison d'un appareil producteur de gaz acide hypochloreux, rendu inexplosif et formant directement, avec la moitié moins de chlore dissous, un liquide ayant un pouvoir décolorant aussi puissant qu'avec la double quantité de gaz chlore, combiné soit à une base alcaline, soit à un oxyde, comme celui de zinc ou de cuivre. Cet appareil se compose d'une jarre à chlore communiquant avec un tube vertical, pouvant être chauffé et rempli de billes en terre cuite. Celles-ci sont im-

prégnées d'une solution concentrée, ou de sulfate de soude, de potasse, d'alumine ou de magnésie, ou d'un sulfate susceptible, en présence du chlore et à une chaleur modérée, de se convertir en sulfate acide, tandis que la moitié de sa base, dont l'oxygène se porte sur le chlore, se transforme en chlorure basique. L'acide hypochloreux formé détonnerait violemment à 30° si on ne prenait la précaution de le refroidir au sortir du tube et de le diviser à l'aide d'un courant d'air (8 à 10 fois autant d'air froid qu'il se dégage d'acide hypochloreux). Enfin ce mélange d'air et d'acide hypochloreux passe à travers le liquide à saturer.

93333. — *Emploi et révivification du noir fin en fabrique et en raffinerie.* — MARGUERITTE, Paris, 18 novembre 1871.

On n'avait jusqu'à présent pas employé le noir animal fin, malgré son pouvoir décolorant supérieur, parce que son emploi rendait les filtrations difficiles, sinon impossibles. Pour le rassembler et le séparer de la liqueur, il fallait ajouter une substance coagulante (albumine). D'autre part, sa révivification était difficile.

L'inventeur sépare le noir fin du liquide au moyen d'une turbine (force centrifuge) et évite ainsi l'emploi de l'albumine du sang ; il lave le dépôt par turbinage ou par décantation simple et le forme en briquettes. Il fait sécher celles-ci et les calcine dans des cornues ou des fours.

On peut activer la dessiccation des briquettes et leur calcination, qui est une opération très-importante et assez délicate, en les chauffant dans un courant d'oxyde de carbone ou d'hydrogène.

Enfin le noir fin pourrait être très-simplement régénéré par voie humide, par des traitements alternatifs aux acides et aux alcalins.

93659. — *Mode de traitement des minerais en général et plus particulièrement des minerais de fer en vue de la fabrication de la fonte, du fer et de l'acier.* — SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE POUR L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS PONSARD, 22 décembre 1871, et additions du 2 février et 27 avril 1872.

Le principe du traitement consiste à séparer le combustible nécessaire à la fusion de celui qui sert à la réduction. On peut, de cette façon, employer pour le chauffage des combustibles de qualité inférieure et conserver les combustibles purs pour les mélanger aux minerais.

Le four employé se compose de trois parties principales : un

gazogène de construction spéciale, suivi d'une chambre de réduction des minerais et d'un four à réverbère à longue sole, et enfin d'un appareil récupérateur de la chaleur. La chambre de réduction et le four à réverbère sont traversés par des tubes qui peuvent y amener des liquides carbonés. Le gaz est brûlé par l'air chaud dans le four à réverbère ; la sole de ce four est fortement inclinée vers l'autel, et la partie inférieure sert de creuset et reçoit le métal fondu. L'appareil récupérateur de chaleur est formé par une série de briques creuses remplissant une chambre unique.

Le minerai mélangé de charbon est chargé dans la chambre de réduction ; lorsqu'il est suffisamment réduit et cémenté, on le porte sur la sole du four à réverbère ; il se carbure davantage, fond et coule dans le creuset d'où on peut l'extraire de temps à autre. L'opération est à peu près continue.

Dans l'addition du 2 février 1872, l'auteur indique une disposition nouvelle pour faciliter la réduction du minerai ; la sole de la chambre de réduction est chauffée en dessus et en dessous. Il peut être utile d'ajouter au minerai réduit et cémenté des fondants pour obtenir la fusion sur la sole du four à réverbère. On peut aussi employer avec avantage une autre disposition permettant de faire tomber directement les matières réduites sur la sole de fusion.

Enfin, dans une addition du 27 avril, l'auteur indique l'emploi d'un nouveau générateur à gaz, dans lequel le combustible est brûlé par une partie de l'air chaud provenant du récupérateur de chaleur : le gaz produit, possédant ainsi une température plus élevée, est brûlé avec le reste de l'air chaud. Le procédé est modifié de la façon suivante : les minerais sont réduits et cémentés, puis portés sur la sole d'un four à puddler : les scories fondent et le fer est réuni sous formes de loupes.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

Sont nommés membres résidants : MM. William OECHSNER, Albert PABST, FONTAINE et Fr. WURTZ.

Sont nommés membres non résidants : MM. VITREBERT, à Essonnes; Albert LAPORTE, agriculteur chimiste, à Mezin (Lot-et-Garonne); F. GARCIN, ingénieur civil à Narbonne.

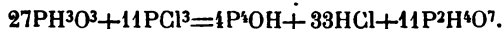
La Société reçoit quatre volumes des *Patentes américaines*, année 1868;

Trattato di chimica generale e descrittiva, par M. Gaetano MANENSO-LIMA.

M. CARLES envoie une note sur la localisation des alcaloïdes dans les diverses parties des écorces de quinquina.

M. WILLM communique une lettre de M. HENRIVAUX, accompagnée d'une notice sur l'insolation de diverses espèces de verre, motivée par la publication d'un travail de M. GAFFIELD sur ce sujet.

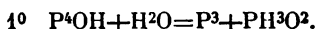
M. ARIN. GAUTIER fait connaître une nouvelle combinaison du phosphore, résultant de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux. Ce composé, qu'on avait pris jusqu'à présent pour du phosphore amorphe, est jaune ou orangé, insoluble dans le sulfure de carbone. Sa composition est exprimée par la formule P^4OH . Sa production, qui est accompagnée de celle d'acide pyrophosphorique, est exprimée par l'équation :



La température de la réaction ne doit pas dépasser 80° , sans quoi il se forme de l'acide phosphorique et du phosphore rouge.

Le composé P^4OH est inaltérable à l'air sec; il s'enflamme à 200° . A l'air humide, il se transforme en acide hypophosphoreux. Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose à 275° . L'acide azotique

l'oxyde vivement. L'eau le décompose vers 170° en donnant de l'acide phosphoreux, de l'acide hypophosphoreux et de l'hydrogène phosphoré. La réaction a lieu sans doute en deux phases :



La seconde de ces réactions a été vérifiée directement.

Traité par les alcalis, il se décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et les acides phosphorique et hypophosphoreux.

L'ammoniaque forme avec lui une combinaison très-instable.

Le composé P^4OH paraît identique avec le corps que M. Leverrier a obtenu en abandonnant à l'air une solution de phosphore dans le trichlorure de phosphore, et qui résulte évidemment de l'action de ce dernier sur l'acide phosphoreux produit sous l'influence de l'humidité.

M. Gautier pense que dans ce composé, ainsi que dans plusieurs autres analogues, le phosphore existe sous son état allotropique, et que ses atomes y sont accumulés à la manière du carbone dans les composés organiques.

Cette communication donne lieu à plusieurs observations de M. LEMOINE et de M. GRIMAU.

M. JUNGFLIECH expose la suite de ses recherches sur l'acide tartrique. Il a recherché quelle est la modification de cet acide que l'on obtient par synthèse en partant de l'acide bibromosuccinique préparé lui-même par le cyanure d'éthylène d'après le procédé Simpson. Il décrit la modification qu'il a apportée à la méthode de Frankland et Duppa pour transformer l'acide bibromosuccinique en acide tartrique ; cette modification consiste à chauffer directement avec de la soude en excès le mélange de bibromosuccinate de soude et de nitrate d'argent ; grâce à cette modification, on obtient un rendement à peu près théorique. L'acide tartrique obtenu est de l'acide paratartrique mélangé d'acide tartrique inactif, qu'il ne reste plus qu'à doubler en acides actifs.

M. FRANCHIMONT a cherché à préparer l'acide phénylmalonique



par l'action du cyanure de potassium sur l'éther de l'acide α toluïque monobromé ; à la place de cet acide, il a obtenu l'acide diphénylsuccinique ou dibenzylcarboxylique



le cyanure de potassium a donc simplement enlevé le brome et soudé les deux résidus.

M. SCHUTZENBERGER communique la fin de ses recherches sur l'action de l'iode sur le toluène. A 250°, l'iode agit comme déshydrogénant : il se forme de l'acide iodhydrique, et les résidus carbonurés se soudent entre eux pour donner des produits condensés. On a pu isoler deux termes définis de cette réaction : le benzyletoluène $C^{14}H^{14}$ liquide bouillant à 275°, et un carbure solide rouge $C^{28}H^{22}$ ou $n(C^{28}H^{22})$. Les termes de déshydrogénation intermédiaires n'ont pu être isolés à l'état de pureté; ils se présentent sous la forme de liquides épais, à points d'ébullition élevés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Répartition des alcaloïdes dans les écorces des quinquinas, par P. CARLES.

Dans quelle partie de l'écorce des quinquinas est placé le siège des alcaloïdes? Sur ce point important, deux opinions diamétralement opposées sont en présence.

D'après M. Weddell (1), la quinine a, de préférence, son siège dans le liber ou, pour parler plus exactement, dans le tissu cellulaire interposé aux fibres du liber.

Dans son mémoire sur les écorces officinales de la Nouvelle-Grenade, Karsten soutient la même opinion. Wigand (2) la partage également. Ces assertions, qui avaient le tort de ne pas s'appuyer sur des expériences directes, ont été combattues par MM. Muller et Howard.

M. Muller, par un procédé fort délicat, et ce nous semble, peu exact, a séparé les divers tissus de l'écorce et a fait sur chacun d'eux le dosage des alcaloïdes. Tandis que, dit-il, le parenchyme en renfermait 9,87 p. 100, on n'en trouvait que 2,46 p. 100 dans le liber. Ces chiffres nous paraissent peu d'accord avec la teneur ordinaire des écorces.

M. Howard (3) a opéré sur plusieurs espèces d'écorces :

(1) *Hist. nat. des quinquinas*; Paris, 1849.

(2) *Revue bibliograph. de la Soc. bot. de France*.

(3) *Microscopical observations*, p. 405.

Une de *cinchona lancifolia* a été divisée en deux portions : l'une extérieure contenant la couche cellulaire et quelques fibres corticales ; l'autre intérieure uniquement formée des couches du liber. L'analyse chimique des deux portions a donné, pour 100 parties :

Pour la partie externe...	{	Quinine	1,18
		Cinchonine	1,02
Pour la partie interne ..	{	Quinine	0,00
		Cinchonine	0,93

Une écorce de la même espèce plus jeune, plus riche, par conséquent, en tissu cellulaire a fourni :

Quinine.....	1,07
Cinchonine....	0,88

D'autres expériences ont donné des résultats analogues, c'est-à-dire que les couches superficielles, non-seulement seraient le siège de la quinine, mais contiendraient encore la plus forte proportion des deux alcaloïdes.

Nous avons cru bon de multiplier les analyses sur un plus grand nombre d'écorces, afin, sinon de décider la question, du moins d'appuyer nos conclusions sur des expériences plus générales.

La séparation des diverses couches a été effectuée au couteau ou à la râpe, suivant leur texture : et, suivant l'épaisseur de l'écorce, nous avons séparé les diverses couches en deux ou trois lots, afin de rendre les résultats plus saillants. Pour mieux établir leur exactitude, nous avons fait aussi simultanément le dosage de l'écorce entière. La quinine a été dosée à l'état de sulfate cristallisé et desséché à 100°; on sait qu'il perd dans cette opération 12 % d'eau, et qu'à l'état normal il renferme 75 % de quinine. La cinchonine et les autres alcaloïdes, directement précipités des eaux-mères par l'ammoniaque, ont été pesés après dessiccation à 100°. Nous nous assurons toujours de leur identité (1).

Tels sont les résultats fournis par nos analyses ; nous les rapportons à 1000 :

Calysaia (belles écorces).

		Écorces entières.	Parenchyme cortical.	Couches libériennes.
Quinine....	} p. 1000.	20,40	23,40	13,20
Cinchonine.		6,40	5,20	4,80

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, août 1872.

Calysaia (écorces plus menues).

Quinine.....	17,70	20,70	14,40
Cinchonine.....	4,80	4,40	3,60

Colombia (1) (périderme épais et parenchymateux).

	Écorces entières.	Parenchyme cortical.	Couches intermédiaires.	Couches libériennes.
Quinine.....	8,10	24,60	11,10	6,00
Cinchonine.....	3,60	5,50	4,80	3,20

Nouvelle-Grenade (très-fibreuse, liber abondant).

Quinine.....	2,01	3,90	traces	0,00
Cinchonine.....	11,20	7,60	8,40	8,00

Quinquina (rouge vif).

Quinine.....	(2).....	20,25	21,60	11,20	14,80
Cinchonine..					
Quinidine...					

Autre quinquina rouge, Succirubra (Planchon).

Quinine (impure)....	10,60	19,60	12,00	6,40
Cinchonine.....	34,76	17,00	11,10	10,00
Total des alcalis (3)...	45,40	36,60	23,20	16,40

Huanuco.

Quinine.....	traces(4)	traces	•	0,00
Cinchonine et cincho- nidine.....	51,40	47,00	•	45,70

(1) Ce quinquina appartenait d'après M. Planchon à l'espèce *lancifolia*, espèce sous laquelle se rangeait celle qu'a analysée M. Howard.

(2) Nous mettons cinchonine et quinidine, car lorsque nous traitons par l'éther les alcaloïdes restés dans les eaux-mères, il se formait par l'évaporation de ce véhicule des cristaux blancs efflorescents à l'air (quinidine).

(3) Nous avons d'abord pesé en bloc tous les alcaloïdes, car la cinchonine est en forte proportion et il est difficile de séparer exactement la quinine pure à l'état de sulfate. On est obligé d'opérer préalablement la séparation au moyen de l'éther bien lavé. Or, ce véhicule, en même temps que la quinine et quelque peu de cinchonine, entraîne une matière résinoïde (quinoidine ?) qui sature l'acide sulfurique, gêne la cristallisation du sulfate et reste dans les eaux-mères. Elle constitue environ le 1/3 des produits solubles dans l'éther. Elle précipite abondamment par le ferrocyanure de potassium et ne verdit pas par le chlore et l'ammoniaque. Elle abonde surtout dans les couches les plus externes. C'est probablement cet alcaloïde que M. de Vrij a regardé depuis comme un alcaloïde particulier.

(4) Il nous a paru assez étrange de ne pas trouver de quinine dans cet échantillon de quinquina, alors que quelques auteurs l'indiquent comme en renfermant 5 ou 6 pour 1000. L'erreur ne proviendrait-elle pas de ce qu'il

Loxa.

Quinine.....	traces	traces	»	0,00
Cinchonine.....	2,20	1,40	»	traces

Ce tableau synoptique montre que les diverses couches des écorces renferment des alcaloïdes, mais que la quinine est en proportion beaucoup plus élevée dans les couches du périoderme que dans les couches libériennes, et l'analyse des couches intermédiaires indique que cette proportion diminue presque régulièrement de l'extérieur à l'intérieur.

Le siège de la cinchonine ne nous paraît pas au contraire aussi bien établi. Si les expériences 1, 2, 3, 6, 7, 8 disent que comme la quinine elle s'accumule dans les parties externes de l'écorce, les expériences 4, 5 indiquent qu'il y a des exceptions en faveur des couches libériennes.

Au point de vue pratique, nous rappellerons qu'on connaît aujourd'hui les moyens de favoriser le développement des couches cellulaires externes des quinquinas aux dépens des autres parties de l'écorce et du tronc. Puisque l'analyse chimique établit qu'elles sont plus riches en alcaloïdes, il sera donc avantageux de les pratiquer.

Des verres colorés par insolation, par M. J. HENRIVAUX.

Je trouve dans le numéro 9 (1^{er} novembre 1872) du *Bulletin de la Société chimique*, une note de M. Gaffield relative à certains verres colorés:

- 1° Verres colorés en violet, et contenant du manganèse;
- 2° Verres prenant par leur exposition au soleil une teinte jaunâtre;
- 3° Moyen de diminuer cette action colorante par l'addition de l'oxyde de plomb;
- 4° Teinte azurée donnée au verre pour diminuer son pouvoir colorant à la lumière;
- 5° Augmentation de la teinte violette d'un verre au manganèse par l'addition d'oxyde de fer.

Je ferai remarquer que tous ces faits ont été parfaitement dé-
ont séparé les deux alcaloïdes par l'éther? Dans tous les cas, disons que la cinchonine ici notée était en partie soluble dans l'éther lavé et n'offrait que très-faiblement quelques réactions de la quinine. Biegel n'y a également trouvé que de la cinchonine (*Journal de pharmacie et chimie*, t. XXI, p. 319.)

crits par M. Pelouze dans plusieurs mémoires remarquables publiés dans les Comptes rendus de l'Institut de 1858 à 1865.

M. Bontemps, dans son *Traité du Verrier*, publié il y a deux ou trois ans, a relaté également certains de ces faits, notamment celui qui a trait au verre azuré, comme devant prendre moins facilement la coloration par l'exposition aux rayons solaires.

Toutes nos expériences ont confirmé ces faits, et nous avons également constaté que la coloration des verres contenant du manganèse est bien un phénomène d'oxydation.

Lorsque l'on introduit dans une composition vitrifiable un sel de manganèse au minimum d'oxydation, on n'obtient pas de coloration.

Ajoute-t-on, au contraire, à cette même composition un corps oxydant, le nitrate de soude, par exemple, on obtient alors la coloration violette.

Pour confirmer ces faits, on pourra fondre en même temps, et dans deux creusets différents, les compositions suivantes :

	I	II
Silice (sable)	250	250
Carbonate de soude.....	100	100
Carbonate de chaux.....	50	50
Peroxyde de manganèse....	10	10
Charbon de bois.....	»	1.5

La composition n° 1 donnera un verre violet foncé.

La composition n° 2 donnera un verre blanc (un peu verdâtre, à cause du fer contenu dans les matières, le fer se trouvant à l'état inférieur d'oxydation, grâce à la quantité de charbon ajoutée au mélange, et, pour cette raison, doué d'un pouvoir colorant assez considérable).

On a pris un fragment de verre coloré en violet par du peroxyde de manganèse; on a introduit moitié de ce verre dans un fourneau dont la flamme était réductrice; ce morceau de verre violet ainsi recuit est devenu *incolore* par suite de la réduction de l'oxyde de manganèse employé.

Ces faits, énoncés dans plusieurs mémoires, sont connus de toutes les personnes s'occupant de verrerie; à part l'intérêt qui s'attache à ces questions, les noms seuls des savants qui se sont occupés de ces faits et les ont mis en relief doivent, ce me semble, les garantir de l'oubli; il est étrange que M. Gaffield, qui s'occupe, paraît-il, de verrerie, n'en ait pas eu connaissance.

Sur l'acide heptylique normal, par A.-P.-N. FRANCHIMONT.

Des recherches antérieures (1) sur l'huile essentielle contenue dans les fruits de l'*Heracleum giganteum* ont montré que cette huile est formée de deux éthers d'alcools primaires normaux, savoir : l'acétate octylique et le butyrate hexylique. Les deux alcools avaient servi à préparer l'acide caprylique et l'acide nonylique ; l'acide octylique avait déjà été préparé antérieurement par M. Zincke (2). Ces recherches, d'une part, et celles de MM. Lieben et Rossi et de M. Linnemann, d'autre part, ont fait connaître assez exactement les acides gras normaux contenant 4, 5, 6, 8 et 9 atomes de carbone. J'ai pensé qu'il y aurait une certaine importance à préparer aussi le seul terme manquant encore dans cette série, celui à 7 atomes de carbone, sur lequel on ne possède que des données assez limitées, dues à Schorlemmer (3).

Envisagé quant à sa formule empirique, un acide $C_7H^{14}O_2$ ne présente rien de nouveau, car il y a déjà plus de trente ans que Tilley (4) en a décrit, sous le nom d'*acide œnanthylique*, un qu'il croyait identique avec un acide dont Laurent (5) avait fait mention en 1837. Ce dernier acide, qui avait reçu le nom d'*acide azoléique*, avait été obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'acide stéarique ; mais, comme Laurent le dit lui-même, il n'était pas sûr de l'avoir eu dans un état de pureté convenable.

Tilley obtint l'acide œnanthylique en oxydant l'huile de ricin par l'acide azotique. Il avait une agréable odeur aromatique ; il commençait à bouillir à 148°, mais se décomposait à cette température, de sorte qu'il ne pouvait être distillé. Son éther, qu'il ne pouvait distiller non plus, possédait la propriété remarquable de cristalliser dans un mélange réfrigérant. Parmi les sels qu'il a préparés se trouve celui de plomb, qu'il décrit comme une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare sous forme de petites écailles.

Il est fait mention dans beaucoup de mémoires d'un acide $C_7H^{14}O_2$ obtenu par l'oxydation de divers acides gras ou de l'huile

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 56.

(2) *idem* t. xii, p. 144.

(3) *idem* t. xv, p. 209.

(4) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. xxxix, p. 160.

(5) *Annal. de Chimie et Physique*, t. Lxvi, p. 173.

de ricin. Le seul auteur qui le décrit avec plus de détails est M. Williamson (1), qui ne donne cependant ni le point d'ébullition de l'acide ni celui de l'éther, et ne mentionne pas la propriété de ce dernier de se solidifier. Les différents auteurs ne sont pas du tout d'accord sur le point d'ébullition : quelques-uns indiquent 212°; d'autres 213°, 218°, 219°; en outre, il y a une confusion manifeste entre les noms d'acide *cœnanthique* et d'acide *cœnanthylique*.

MM. Frankland et Duppa (2) ont obtenu par synthèse un acide de cette formule, en faisant réagir entre eux de l'iodure amylique, du sodium et de l'éther acétique; le sel de baryum de cet acide amylicétique était amorphe, savonneux; ils le croient identique avec l'acide cœnanthylique.

Enfin Schorlemmer a annoncé avoir préparé l'acide heptylique normal avec de l'heptane normal; cet acide bouillait à 219°-222°. Il correspond, selon M. Schorlemmer, par ses propriétés, qui ne sont pas spécifiées, à l'acide cœnanthylique qu'il avait préparé lui-même en oxydant l'huile de ricin; ce dernier acide bouillait à 219°-221°; ce chimiste a préparé aussi les sels de baryum qui avaient le même aspect.

Après cet aperçu historique, je vais décrire l'acide heptylique que j'ai préparé, ainsi que ses dérivés.

Je me suis servi d'iodure hexylique pur, purifié par des distillations fractionnées répétées. Il fut chauffé pendant quelque temps avec un excès de cyanure de potassium et un peu d'alcool en vase clos, dans un bain-marie, et ensuite distillé jusqu'à siccité. Le produit distillé, limpide et incolore, contenant l'alcool et le cyanure, fut bouilli avec un excès de potasse, jusqu'à ce qu'il ne dégagât plus de l'ammoniaque; puis, pour chasser l'alcool, le liquide fut évaporé au bain-marie jusqu'à siccité, et le sel de potasse ainsi obtenu fut décomposé par un excès d'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau. La plus grande partie de l'acide heptylique se sépara en couche huileuse, surnageant le liquide; elle en fut séparée et séchée par de l'acide phosphorique anhydre.

L'acide *heptylique* purifié forme un liquide incolore, huileux, d'une odeur grasse très-faible; sous une pression (réduite à 0°) de 762^{mm} 7, il bouillait à 223°-224°, la colonne du thermomètre

(1) *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. Lxi, p. 38.

(2) *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, s. 273.

plongeant entièrement dans la vapeur. Il a pu être distillé sans décomposition sensible; la densité était de 0,9212 à 24°.

Cet acide est peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions. Dans un mélange réfrigérant de sel et de glace, dont la température était — 18°, il se solidifia tout de suite et forma une masse cristalline lamelleuse, qui à la température de — 8° fut tout à fait liquide. L'acide, séparé du sel de baryum cristallisé pur, se comporta de même. Cependant, je n'ose pas assurer que le point de fusion est à — 8°, car plusieurs expériences montrèrent que ce point se trouve vers 2° plus bas. La température de l'air extérieur était de plus de 24°.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants :

0,1641 gr. donnèrent 0,398 gr. CO_2 , et 0,163 gr. H_2O

	Trouvé	Calculé
C	64,484	64,615
H	11,036	10,769

L'analyse fut faite avec du chromate de plomb, et à la fin de l'opération je fis passer de l'air ordinaire par l'appareil, ce qui peut être la cause de l'excès d'hydrogène que j'ai trouvé.

Je mélangeai l'acide avec un volume égal d'alcool absolu et un demi-volume d'acide sulfurique concentré, je chauffai quelque temps au bain-marie avec un réfrigérant ascendant, et puis j'ajoutai de l'eau. L'éther formé séparé du liquide acide fut lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther heptylique $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{O}^2$ forme, après avoir été purifié par des distillations fractionnées, un liquide limpide, incolore, très-réfringent, d'une odeur agréable de fruits. Le point d'ébullition se trouve à 187°-188° (colonne mercurielle dans la vapeur) sous une pression (réduite) de 761^{mm} 13. Le poids spécifique était = 0,874 à 24°. Il put être distillé sans décomposition et ne se solidifia pas en restant longtemps dans un mélange réfrigérant de sel et de glace marquant — 18°.

L'analyse élémentaire donna les chiffres suivants :

0,212 gr. donnèrent 0,5303 gr. CO_2 et 0,220 gr. H_2O , ainsi :

	Trouvé	Calculé
C	68,220	68,354
H	11,530	11,392

L'éther fut saponifié par une solution alcoolique de potasse, le sel de potasse décomposé par de l'acide sulfurique étendu, et l'acide heptylique distillé avec la vapeur d'eau.

L'acide surnageant le produit distillé en fut séparé et saturé exactement par l'ammoniaque, la solution aqueuse par du carbonate de sodium. Tous les deux servirent à la préparation d'autres sels. La solution aqueuse du *sel d'ammonium* ne peut être chauffée sans perdre de l'ammoniaque, et se prend alors en se refroidissant en une gelée plus ou moins laiteuse, qui redevient liquide et limpide quand on ajoute un peu d'ammoniaque.

Si on laisse refroidir très-lentement la solution chaude aqueuse concentrée du *sel de sodium*, il se forme des prismes minces, plats, entièrement transparents, réunis en étoiles. Si l'on évapore trop ou si l'on refroidit trop vite, il se fige en une masse savonneuse, qui cependant montre sous le microscope les mêmes cristaux.

L'*heptylate de baryum* ($C_7H_{13}O_2$) $_2$ Ba fut obtenu en traitant l'acide avec de l'eau de baryte en excès, et neutralisant la liqueur par un courant d'acide carbonique; le sel se déposa par le refroidissement en lamelles brillantes très-minces, ne contenant pas d'eau de cristallisation et fondant à environ 240°. Ce sel est assez soluble dans l'eau; et la solution saturée à froid donne par l'évaporation, sur l'acide sulfurique, des losanges très-pointus assez épais qui, après avoir été séchés à l'air, ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Dans l'alcool absolu, le sel est difficilement soluble; par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il cristallise en aiguilles très-fines.

0,416 gr. donnèrent 0,282 gr. BaSO $_4$ =0,1658 gr. Ba, donc :

	Trouvé	Calculé
Ba	34,834	34,683

Le sel dont je donne ici l'analyse était préparé avec une portion d'acide, obtenue à l'aide des fractions de l'iodure hexylique qui avaient un point d'ébullition voisin de celui de l'iodure pur. Le sel fut ensuite purifié par une cristallisation fractionnée.

Heptylate de calcium ($C_7H_{13}O_2$) $_2$ Ca+H $_2$ O, obtenu en précipitant une solution de chlorure de calcium avec la solution ammoniacale de l'acide, sous la forme d'un précipité blanc, qui cristallise de la solution aqueuse chaude en prismes très-minces aplatis, réunis en faisceaux; ces derniers, en séchant, se feutrent de manière qu'ils prennent l'air de lamelles satinées. Il semble se décomposer par une ébullition prolongée, en tant qu'une partie de l'acide se volatilise et qu'il se forme un mélange de sels basiques. Il est assez soluble dans l'alcool absolu bouillant, et se dépose sous la forme d'aiguilles fines groupées concentriquement.

0,286 gr. ont perdu à 160°—170° 0,0165 gr. d'eau; 0,2695 gr. du sel séché ont donné en le calcinant 0,0505 gr., CaO, donc :

	Trouvé	Calculé
H ² O	5,769	5,696
Ca	13,384	13,422

Heptylate de zinc. (C⁷H¹³O²)². Zn + $\frac{1}{2}$ H²O obtenu en précipitant une solution de sulfate de zinc avec le sel d'ammonium sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

Il est très-difficilement soluble dans l'eau; par l'ébullition, il paraît être décomposé comme le sel de calcium, mais beaucoup plus vite. Il est assez soluble dans l'alcool absolu, dans lequel il cristallise en prismes courts réunis en étoiles, qui après avoir été séchés avaient l'air d'écaillés satinées. Il contient alors deux molécules d'alcool qui peuvent être éloignées en le séchant à 80°—100°, ou en le laissant longtemps à l'air ou sous une cloche près de l'acide sulfurique. L'alcool bouillant semble détruire le sel de la même manière que l'eau bouillante; la combinaison basique qui se forme alors est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le point de fusion du sel précipité est à 91°—92° après dessiccation à 131°—132°. C'est aussi à cette température que fond le sel cristallisé dans l'alcool et séché à l'air.

0,4410 gr. du sel précipité séché sur l'acide sulfurique ont perdu à 110° cent. 0,0120 gr. d'eau.

0,370 gr. du sel cristallisé de l'alcool et séché par du papier buvard ont perdu 0,0820 gr.,

0,587 gr. du même sel, 0,088 gr.,

Et 0,2850 gr. du sel sec ont donné 0,0715 Zn O, donc :

		Trouvé	Calculé
H ² O		2,72	2,71
C ² H ⁶ O	22,343	22,73	22,70
Zn		20,144	20,173

Heptylate de cadmium. (C⁷H¹³O²)² Cd + $\frac{1}{2}$ H²O. Un sel de cette formule a été obtenu de la même manière que le sel de zinc; comme ce dernier, il est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante; en refroidissant, la solution dépose quelques aiguilles microscopiques. Il est très-facilement soluble dans l'alcool absolu froid; la solution n'est pas décomposée par l'ébullition. Par l'évaporation spontanée, il se forme de beaux prismes translucides. Le point de fusion du sel est à 95°—96°.

0,786 gr. du sel précipité séché sur l'acide sulfurique ont perdu à 80°—100° 0,019 gr. d'eau.

0,767 gr. du sel sec ont donné 0,2645 gr. CdO, donc :

	Trouvé	Calculé
H ² O	2,417	2,374
Cd	39,174	39,27

Heptylate de plomb. (C⁷H¹³O²)²Pb, obtenu, en précipitant une solution neutre d'acétate de plomb sous la forme d'une poudre blanche fondant à 80°. Il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise de cette solution en lamelles longues, très-minces et soyeuses. Il semble être décomposé par l'alcool bouillant, car il ne donne qu'une solution trouble qui, en s'évaporant, laisse des mamelons opaques. Le sel séché sur l'acide sulfurique ne contient pas d'eau.

0,848 gr. ont donné 0,5515 gr. Pb SO⁴, donc :

	Trouvé	Calculé
Pb	44,529	44,516

Une autre portion fut préparée avec le sel de sodium, puis recristallisée dans l'eau bouillante. Après que les cristaux eurent été exposés à l'air pendant deux jours, ils ne perdirent plus rien en les chauffant à 120°.

0,204 gr. donnèrent 0,1328 gr. Pb SO⁴, donc :

	Trouvé	Calculé
Pb	44,521	44,516

Heptylate d'argent. C⁷H¹³AgO², obtenu sous la forme d'un précipité blanc par le nitrate d'argent et le sel d'ammonium (ou le sel de baryum). Traité par l'eau bouillante, il se dissout très-peu et se réunit par le refroidissement en forme de croûte; en laissant la solution exposée à l'air, il se forma encore quelques petits cristaux, qui, sous le microscope, se présentèrent en prismes très-courts et épais. Le sel ne contient pas d'eau.

0,1510 gr. ont donné en le brûlant 0,0688 gr. Ag, donc :

	Trouvé	Calculé
Ag	45,562	45,569

Heptylate de cuivre. (C⁷H¹³O²)²Cu. En mélangeant une solution d'un sel de cuivre avec celle du sel d'ammonium de l'acide, il se forme une masse vert-bleuâtre, foncée, qui bientôt sous le liquide prend l'état solide et devient d'une couleur plus claire. Le sel est insoluble, même dans l'eau bouillante, très-soluble au contraire dans l'alcool absolu, duquel il se sépare, par l'évapora-

tion spontanée, sous la forme de gouttes qui, plus tard, deviennent des groupes de prismes. Un sel préparé avec l'acétate de cuivre a été analysé. 0,427 gr. donnèrent 0,084 gr. CuO , donc :

	Trouvé	Calculé
Cu	19,67	19,71

Il nous faut maintenant examiner si l'acide décrit ici est identique ou isomérique avec les acides déjà connus de la même formule empirique. Si l'on compare les propriétés, que j'ai observées et que je viens de décrire, tant de l'acide que de son éther et de quelques sels, avec celles que Tilley attribue à l'acide œnanthyl-ique, on trouve les plus grands contrastes. L'acide œnanthyl-ique avait une odeur aromatique et ne pouvait être distillé sans décomposition; l'acide heptylique, au contraire, possède une odeur grasse très-faible et peut être très-bien distillé; l'éther œnanthyl-ique se décompose de même par la distillation et se solidifie dans un mélange réfrigérant; l'éther heptylique distille sans décomposition et ne se solidifie pas à -18° . L'œnanthylate de plomb est une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, l'heptylate est blanc et peut-être recristallisé dans l'eau. Ainsi, si ces données sont justes, il ne peut être question d'identité entre les deux acides. L'affaire prend cependant une autre tournure par l'assertion citée de M. Schorlemmer : que l'acide œnanthyl-ique aurait les mêmes propriétés que l'acide heptylique normal, qu'il avait préparé avec de l'heptane normal, tiré de l'huile de pétrole de Pensylvanie. Cependant, puisque M. Schorlemmer ne parle pas d'autres propriétés que du point d'ébullition et ne paraît avoir préparé d'autres dérivés que le sel de baryum, une comparaison des deux acides est très-difficile, et il me semble, du moins dans ce cas-ci, trop hasardeux de les déclarer identiques, quoiqu'il soit très-possible qu'ils le soient. Car, par l'oxydation de l'huile de ricin avec l'acide azotique, il se forme, selon plusieurs chimistes, toute une série d'acides, suivant le degré de concentration de l'acide azotique employé, de la température et de la durée de la réaction. Tilley lui-même a démontré la formation de l'acide caproïque; donc il est possible qu'on obtienne un mélange ayant le point d'ébullition trouvé. Or, comme en oxydant l'huile de ricin, il se forme de l'acide subérique et son homologue l'acide azélaïque, et qu'on peut obtenir de ce dernier, par distillation avec la baryte caustique, de l'heptane normal, il me semble qu'il n'est pas impossible qu'il se forme aussi par oxyda-

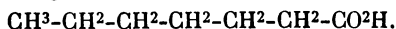
tion des acides gras normaux, heptylique ou homologues.

Une autre question est de savoir si l'acide préparé par moi est identique ou non avec celui dérivant de l'heptane normal ; quoique ce ne soit pas tout à fait sûr, il me paraît bien vraisemblable qu'ils sont identiques ; la petite différence dans les points d'ébullition des deux acides peut avoir pour cause une différence dans les méthodes de détermination ou bien l'impureté de l'acide de Schorlemmer ; car, je crois que, du fait qu'il a trouvé dans le sel d'argent 0,45 % trop d'argent, on peut bien conclure à la présence d'une petite quantité d'un acide avec moins d'atomes de carbone dans la molécule, qui peut avoir élevé un peu le point d'ébullition.

Je n'ai presque pas besoin de parler de l'acide amylicétique de MM. Frankland et Duppa. Comme il dérive de l'alcool amylique, il doit avoir pour structure :



Quant à la structure de l'acide heptylique que j'ai décrit, puisqu'il est vraisemblable, comme j'ai tâché de le démontrer, que l'alcool hexylique, qui m'a servi de point de départ, est l'alcool primaire normal, et que l'acide heptylique en est obtenu par des réactions simples, je crois pouvoir le considérer comme l'acide normal, et lui assigner la structure :



J'aurais désiré, pour lever tous les doutes relatifs à l'identité des acides heptylique et cénanthylique, préparer moi-même ce dernier, mais je dois remettre ces essais à plus tard.

Un échantillon cependant, provenant d'une fabrique allemande très-connue, distilla entre 221° et 238° ; les dernières gouttes furent recueillies séparément et transformées en sel d'argent : ce sel contenait 44,4 0/0 d'argent. Je le fis bouillir ensuite avec de l'eau qui en dissolvait une partie se déposant par le refroidissement sous la forme de flocons ; ces flocons contenaient 45,08 0/0 d'argent, tandis que la partie non dissoute dans l'eau en contenait 43,91 0/0. Ces chiffres prouvent bien la présence d'un acide avec plus de carbone ; j'en avais cependant trop peu pour tâcher d'extraire, soit par distillation, soit par cristallisation, du sel de baryum une quantité d'acide pur assez grande pour un travail comparatif. Une des raisons qui me fit entreprendre ce travail fut l'espoir de trouver une certaine régularité dans l'accroissement des

points d'ébullition des acides normaux, comme il nous avait paru que, pour les termes avec un nombre pair d'atomes de carbone dans la molécule, l'accroissement était autre que pour ceux avec un nombre impair. Or, cette régularité ne se montre pas, comme on le voit dans le tableau suivant, contenant les points d'ébullition des acides gras normaux et de leurs éthers; mais il semble cependant que les différences entre les points d'ébullition décroissent à mesure que le nombre d'atomes de carbone s'élève.

D'ailleurs cette comparaison ne peut être rigoureuse, parce que les chiffres proviennent de divers observateurs, et que, par conséquent, ils n'ont pas été déterminés dans les mêmes circonstances.

NOMS.	POINTS D'ÉBULLITION.	POINTS D'ÉBULLITION DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES.
Acide acétique.....	118° (Linnemann).	77° (Linnemann).
— propionique ..	140°6 (Linnemann).	98°8 (Linnemann).
— butyrique	162°3 (Linnemann).	121° (Linnemann).
— valérianique ..	184° (Lieben et Rossi).	Manque.
— caproïque	204°5—205° (Franchimont et Zincke).	166°5—167°5 (Franchimont et Zincke).
— heptylique....	223°—224° (Franchimont).	187°—188° (Franchimont).
— octylique.....	237°—239°? (Zincke).	207°—208° (Franchimont et Zincke).
— nonylique	253°—254° (Franchimont et Zincke).	227°—228° (Franchimont et Zincke).
— caprique.....	273°—276°? (Grimm).	243°? (Fischer).

Avant de terminer, je veux encore fixer l'attention sur deux faits remarquables.

Il se trouve que les points de fusion des heptylates de zinc et de cadmium sont justement les mêmes que ceux des nony-lates. Je croyais d'abord à une méprise, parce que j'avais dans des flacons de même grandeur les solutions ammoniacales heptylique et nonylique, et ceci me détermina à analyser tous les sels, qui, comme l'ont indiqué les chiffres obtenus, étaient parfaitement purs. On n'a donc dans les points de fusion de ces deux sels point de criterium pour leur pureté. Ce fait est surtout intéressant, parce qu'en chimie on doit attacher une certaine importance à tous les faits qui peuvent être exprimés en chiffres, c'est pourquoi je préparerai encore les sels de l'acide caproïque pour voir si ce phénomène est plus général.

Considérons enfin les poids spécifiques des acides gras normaux à une même température, par exemple à 17°, ce qui, il est

vrai, ne peut se faire qu'approximativement, parce que ces poids sont déterminés à différentes températures, par différents observateurs et peut-être par différentes méthodes, et que les coefficients de dilatation, dont on a besoin pour réduire ces chiffres à la même température, ne sont pas connus; cependant on a, pour quelques acides, déterminé le poids spécifique à différentes températures; les résultats font voir que pour une différence de quelques degrés cette correction ne changera pas la seconde décimale. J'ai réuni les chiffres dans le tableau suivant:

NOMS.	POIDS SPÉCIFIQUES.	TEMPÉRATURE.	OBSERVATEURS.	PREMIÈRES DÉCIMALES. à 17°.
Acide nonylique.....	0,9065	17°,5	Franchimont et Zincke.	0,9
— octylique.....	0,9139	20°	Zincke.	0,91
— heptylique.....	0,9212	24°	Franchimont.	0,92
— caproïque.....	0,9294	20°	Lieben et Rossi.	0,93
— valériannique...	0,9415	20°	Lieben et Rossi.	0,94
— butyrique.....	0,9580	14°	Linnemann.	0,95
— propionique...	0,9961	19°	Linnemann.	0,99
— acétique.....	1,0531	17°	Oudemans.	1,05
— formique.....	(1,2353)	?	?	?

On peut bien admettre que, même si l'on avait les données pour vérifier ces chiffres, les deux premières décimales resteraient telles qu'elles sont indiquées dans la dernière colonne. On remarque que ces chiffres augmentent, je ne dis pas régulièrement, mais lentement jusqu'à l'acide butyrique; la différence entre son poids spécifique et celui de l'acide suivant est beaucoup plus grande et cette différence croît encore entre l'acide propionique, acétique, etc. Il est bien remarquable que ce saut, pour ainsi dire, se montre là où les isoméries, selon la théorie chimique actuelle, doivent cesser et cessent en effet. Il me semble vraisemblable que ce phénomène présente un certain rapport avec la structure chimique, cependant la science n'est pas encore assez avancée pour en pouvoir donner une explication suffisante.

Sur les sucrocarbonates de chaux; par M. P. HORSIN-DEON.

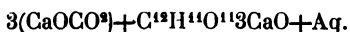
Lorsque l'on fait passer un courant de gaz acide carbonique en présence d'un sucrate de chaux défini, ou de son mélange avec un excès de sucre, le gaz carbonique est absorbé d'abord sans

produire de précipité, comme nous l'avons déjà mentionné dans un mémoire publié au *Bulletin de la société chimique* (1874, 1^{er} semestre, p. 22); puis, lorsque l'on opère à une densité suffisamment élevée, suivant la composition du sucrate, le tout se prend en une masse régulière et entièrement gélatineuse dans certains cas; dans d'autres, au contraire, la masse prend difficilement naissance, surmontée d'une couche de liquide plus ou moins laiteuse; et finalement pour tous les sucrates l'excès d'acide carbonique détruit le magma, en formant un précipité de carbonate de chaux qui entraîne toute la chaux du sucrate et de l'eau sucrée. Chauffe-t-on au contraire ce magma, lorsqu'il a été fait à froid, il se détruit généralement par précipitation d'une certaine quantité de carbonate, et le liquide contient encore du sucrate de chaux à grand excès de sucre.

L'acide carbonique absorbé était à l'état de carbonate de chaux hydraté dissous dans le sucrate de chaux, car on remarque que lorsque l'on abandonne à lui-même un sucrate dans lequel on a dissous une certaine quantité d'acide carbonique, il se forme bientôt de petits cristaux qui ont, selon Pelouze, la composition



On remarque que si l'on pèse l'acide carbonique absorbé par un sucrate pour former ce magma, son rapport à l'équivalent de chaux est toujours le même pour un même sucrate, et varie avec la composition du sucrate, ce qui prouve une composition variable des sucracarbonates dans différents cas. Il y a donc plusieurs espèces de sucracarbonates. Et en effet, lorsque l'acide carbonique réagit sur un sucrate donné, il le détruit immédiatement pour former du carbonate de chaux et le sucrate hydraté d'ordre immédiatement inférieur à celui sur lequel on opérait. Le carbonate de chaux hydraté se combinera-t-il à ces sucrates de chaux différents de la même manière? L'expérience prouve d'abord qu'à 3 équiv. de carbonate de chaux s'unissent à 1 équiv. de sucrate monobasique ou tribasique, pour former les combinaisons suivantes :

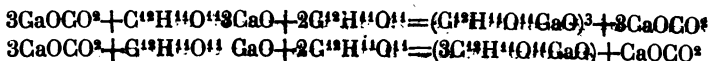


La première de ces combinaisons est à proprement parler celle qui a été nommée par MM. Boivin et Loiseau hydrosucrocarbonate de chaux, et provient de l'action du gaz carbonique en présence de l'eau sur le sucrate à six équivalents de chaux, sur lequel j'ai

attiré l'attention de la Société à la séance du 16 février 1872 (p. 155).

L'autre se forme dans tous les autres cas.

Ces sucro-carbonates jouissent de la propriété de se décomposer en carbonate et sucrate de chaux lorsqu'on les met en présence d'une quantité de sucre suffisante pour former, avec le sucrate du sucrocarbonate, le sucrate d'ordre inférieur, soit dans les deux cas deux équivalents de sucre (1) :



La seconde formule se confond avec le sucrate $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$. En effet, si l'on ajoute moins de sucre, la réaction n'a pas lieu, elle commence seulement pour deux équivalents. Nous verrons plus loin le cas d'un excès de sucre plus grand. L'existence d'un sucrate nouveau défini $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$ est donc constatée par cette expérience.

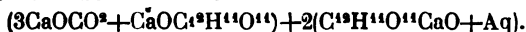
Les sucrocarbonates jouissent aussi de la propriété fort remarquable de former une sorte de combinaison double avec certains sucrares de chaux. Ce fait se voit facilement par l'action de l'acide carbonique. Lorsque l'on fait passer un courant de ce gaz dans un mélange contenant du sucrocarbonate et du sucrate de chaux, ce gaz ne produit plus de magma et le détruit au contraire lorsque le sucrocarbonate est en présence de certaines quantités de sucrate limitées et constantes, tandis qu'il continue à épaissir la masse pour d'autres sucrares.

On peut se laisser guider, sur l'état de composition de la masse, par l'action de l'acide carbonique. Ce gaz, absorbé par les solutions un peu concentrées, formant des magmas parfaitement stables à l'abri de l'acide carbonique de l'air, faciles à conserver sous l'eau de chaux, il est aisé d'apercevoir le maximum d'acide carbonique utilisé (dans les cas présents); car un excès change rapidement l'aspect du tout, et comme pour des compositions relativement fort peu différentes des sucrares à des densités égales les quantités d'acide carbonique, absorbées pour former le magma, varient beaucoup, on ne peut admettre l'effet du hasard ni de la densité, et l'on est forcé de reconnaître un véritable phénomène de combinaison dont nos formules rendent un compte parfaitement exact dans les conditions où sont faites nos expériences.

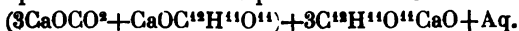
(1) Nous laissons à l'auteur le soin de justifier ses formules et ses équations.

(Réduction.)

Le premier cas nous montre donc l'existence de combinaisons mixtes de surocarbonate et de sucrate. Ce fait se passe lorsque les surocarbonates précédents, et en particulier le 2^e dont je parlerai seul (le 1^{er} ne se rencontre que dans un seul cas), se trouvent en présence de 2 éq. de sucrate monobasique pour former la combinaison suivante :



ou bien en présence d'un seul éq. du sucrate $3\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$.



Enfin ces composés mixtes jouissent eux-mêmes de la propriété de se décomposer en carbonate de chaux et sucrate, lorsqu'ils se trouvent en présence d'une quantité de sucre suffisante pour dissoudre complètement les sucrales auxquels le carbonate de chaux est combiné. Dans le 1^{er} cas, on voit qu'il faut 6 éq. de sucrate monobasique. Dans le 2^e cas, il en faut la même quantité, car $3\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$ s'unit à 4 éq. pour faire le nouveau sucrate $7\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$ dont les faits suivants indiqueront l'existence. En effet, si au lieu de 6 éq. de sucre on n'en fait réagir que 4, le magma loin de se détruire devient moins épais, restant diaphane par dissolution seule de $3\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}\text{CaO}$, et capable d'absorber de nouvelles quantités d'acide carbonique pour former du surocarbonate, ce qui ne pouvait se faire avant l'addition du sucre ; si enfin on met moins de 4 éq. de sucre, le magma ne se détruit point du tout.

Tels sont donc les surocarbonates simples et mixtes qui constituent le fonds de toutes les opérations où l'on fait passer de l'acide carbonique dans un mélange de sucre et de chaux. Il est évident que lorsque l'on aura formé les surocarbonates précédents, au sein d'un sucrate, il pourra rester encore en présence, soit un sucrate de chaux, soit du sucre. S'il reste un sucrate de chaux, l'acide carbonique continuera son action pour former de nouvelles quantités de surocarbonate qui s'ajouteront à la première, jusqu'à ce que toute la chaux soit englobée dans un surocarbonate. Cependant, suivant que l'on agit à chaud ou à froid, comme nous le verrons par des exemples, cette seconde partie de l'opération est bien différente à cause du grand excès de sucre qu'elle met en liberté dans des cas nombreux, puisque le sucrate sur lequel on opère contient beaucoup plus de sucre que le sucrate précédent. Agit-on à froid, cet excès de sucre détruira naturellement le surocarbonate formé, quand bien même la fin de

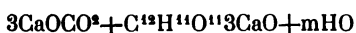
l'opération devrait donner une somme de sucrocarbonate suffisante pour que la quantité de sucre mise en liberté soit plus faible que celle qui serait nécessaire pour opérer cette destruction. Il arrivera donc souvent à froid, que l'on devra arrêter l'action de l'acide carbonique après la première phase de l'opération sous peine de détruire le sucrocarbonate. A chaud, au contraire, le sucrate se transformera en sucrate tribasique et en sucre, de sorte que l'action sera de suite déterminée sur toute la masse du sucrate, et l'opération sera nette et complète, mais parfois très-différente de celle faite à froid.

Lorsque l'on chauffe certains sucrocarbonates faits à froid, ils se détruisent parce que l'eau sucrée en présence du sucrocarbonate agit alors comme dissolvant des sucrates, toujours plus solubles à chaud, et provoque la précipitation du carbonate, tandis que chauffée dès le principe la précipitation du sucrate tribasique favorise la réaction totale. Il est utile dans les opérations de bien faire cette distinction entre le chauffage des liquides avant et après le passage du gaz.

Tels sont les corps et les faits qui se produisent dans les réactions. Nous allons actuellement étudier les sucrocarbonates mentionnés par différents chimistes et par nous.

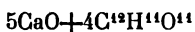
1° En faisant passer un courant de gaz carbonique à froid dans un mélange de sucre et de chaux, en présence de l'eau dans les proportions de $6 \text{ CaO} + \text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$, MM. Boivin et Loiseau ont obtenu le sucrocarbonate correspondant.

D'après ce qui précède, on doit avoir :

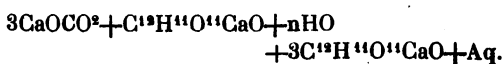


qui correspond à 11 de CO^2 pour 28 de CaO, nombre exactement obtenu par ces chimistes. On conçoit que dans ce cas particulier on ne puisse pas chauffer, car dans ces conditions on formerait à 100° le sucrate tribasique en présence d'un grand excès de chaux, et l'on ne formerait pas le sucrocarbonate correspondant au sucrate sexbasique.

2° En faisant passer un courant d'acide carbonique dans un sucrate limpide de composition :

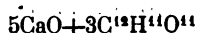


il se formera, d'après ce que nous avons dit :

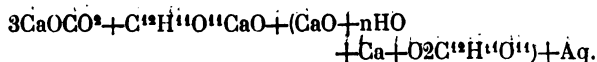


ce qui correspond à 4,4 de CO^2 pour 28 de CaO , nombre que j'ai donné exactement dans mes expériences. C'est, en effet, à ce moment que le liquide forme la masse la plus compacte, et que l'acide carbonique commence à précipiter du carbonate de chaux.

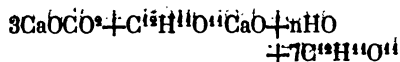
§^o J'ai formé aussi le sucrocarbonate du sucrate



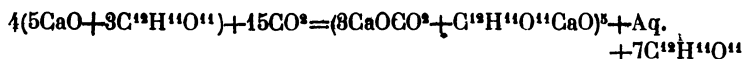
On aura d'abord d'après nos formules :



Le sucrate $\text{CaO}, 2\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$ ne rentre dans aucune des formules précédentes, le gaz carbonique continuera donc son action, et c'est en effet ce qui se passe. On aura donc le sucrocarbonate de $\text{CaOC}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11} + \text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$ qui s'ajoutera à celui déjà formé. On a, pour 4 éq. du sucrate :



Il y a dans cette seconde action plus de 2 éq. de sucre mis en liberté, en sorte que si l'on agissait sur ce sucrate seul, le carbonate de chaux se précipiterait immédiatement sans formation de sucrocarbonate. Mais, cette seconde phase de l'opération se passe conjointement avec la première, en sorte que leurs produits s'ajoutent. On a donc, pour 4 éq. de sucrate primitif :



Comme il y a moins de deux équivalents de sucre pour chaque équivalent de sucrate monobasique, l'opération pourra se faire.

Cependant, vu la difficulté de la deuxième phase de l'opération, elle ne s'effectuera pas toujours. A froid, l'action de l'acide carbonique s'arrêtera après la première formule, ce qui donnera 13,2 de CO^2 pour 28 de CaO , nombre que j'avais trouvé dans les expériences publiées. Mais à chaud, on obtiendra la formule complète qui correspond à 16,5 de CO^2 pour 28 de CaO . C'est l'un des cas qui peut donner le plus d'incertitude, et qui affirme la différence de composition des sucrocarbonates à chaud et à froid. D'ailleurs, l'expérience à froid est curieuse par les difficultés qu'elle procure. L'opération marche régulièrement jusqu'au point où finit la première réaction. Lorsque commence la seconde, le liquide est pris

en masse, mais une couche moins dense à la surface indique que tout n'est pas transformé. On continue le courant de gaz carbonique, l'opération change d'aspect; le liquide supérieur est laitieux par la précipitation d'un peu de carbonate de chaux, le magma n'acquiert pas de corsé: l'acide, sans détruire le sucro-carbonate précédemment formé, n'en donne pas de nouveau. Si l'on chauffe, au contraire, l'opération est complète.

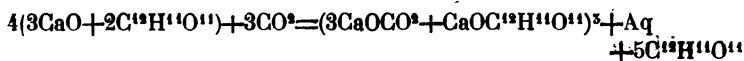
4° Lorsque l'on fait passer le gaz carbonique dans le sucrate, l'opération se fait encore en deux temps. On a d'abord :



Le sucrate $2\text{CaO}3\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$ ne rentre dans aucune de nos formules, on a donc :

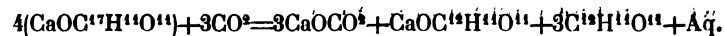


Cette seconde action est presque aussi difficile que dans le cas précédent, c'est pourquoi le nombre fourni par l'expérience à froid est entaché d'incertitude. La somme des deux réactions donne :



ce qui correspond à 16,5 de CO^2 pour 28 de CaO . Je n'ai obtenu que 16,28, tant la fin de l'opération était difficile à saisir. A chaud, le résultat est indubitable.

5° Le sucrate monobasique $\text{CaOC}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$ donne aussi beaucoup d'incertitude, d'autant plus qu'il n'y a qu'une seule phase fort difficile. Aussi les nombres obtenus par différents opérateurs, à froid, diffèrent-ils sensiblement; on a :



On voit que le sucre, à chaque instant, tend à dissoudre le sucrate formé. Aussi doit-on opérer vite, et le sucrocarbonate ne peut-il se conserver.

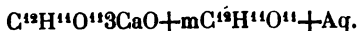
On devrait obtenir. . . : 16,5 de CO^2 pour 28 de CaO .

M. Dubrunfaut donne. : . 14,7.

Mes expériences publiées. 15,9

Pour terminer, nous ferons remarquer que lorsque l'on chauffe un sucrate quelconque, selon M. Péligot, ainsi qu'à d'après mes

expériences (*Soc. chimique*, nov. 1871, p. 26), il se transforme en :



Donc, tous les sucates précédents traités à 100° par l'acide carbonique se comporteront d'abord de la même manière. En effet, lorsque l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans un sucrate à 100° et tel que le sucrate tribasique se précipite, on voit le précipité se dissoudre par l'effet de l'acide carbonique, et finalement lorsque tout est dissous et que le gaz termine sa réaction, le liquide se prend subitement en masse.

Donc tous les cas peuvent se ramener, à chaud, à celui-là.

Telles sont les expériences principales qui m'ont amené à formuler la constitution des sucrocarbonates.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouvelles études sur l'acide valérianique et sur l'acide butyrique;
par MM. Isid. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

L'acide valérianique obtenu par l'oxydation de l'alcool amylique bout à 178° sous la pression de 760^{mm}. Il a pour densité :

0,9470 à 0°	0,8542 à 99°9
0,8972 à 54°65	0,8095 à 147°5

Il forme avec l'eau un mélange bouillant assez régulièrement entre 99°8 et 100° en fournissant des vapeurs qui, par leur condensation, forment deux couches distinctes, dont l'une, inférieure, est une solution aqueuse d'acide valérianique, et dont l'autre, supérieure, est l'acide valérianique hydraté.

Le rapport de ces deux couches, en volume, est sensiblement constant et égal à 23:77, tant qu'il reste dans la cornue un mélange susceptible de se séparer en deux couches distinctes après quelques minutes de repos.

L'acide valérianique dévie le plan de polarisation de la lumière dans le même sens que le sucre cristallisé, tandis que l'alcool amylique le dévie en sens inverse (la présence de l'eau en dis-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1005.

solution dans l'alcool amylique pur a pour effet d'*augmenter* son pouvoir rotatoire d'une manière très-notable, d'un tiers environ).

Le valérianate de butyle dévie le plan de polarisation dans le même sens, mais un peu moins, que l'acide valérianique. C'est surtout le valérianate d'amylo qui exerce cette action avec le plus d'intensité. Cette déviation équivaut à celle d'une solution de sucre à 6,6 %.

L'*acide butyrique*, obtenu par oxydation de l'alcool butylique de fermentation, distille régulièrement à 155°⁵ sous la pression de 760^{mm}. Il a pour densité :

0,9697 à 0°	0,8665 à 99° ⁸
0,916 à 52° ⁶	0,822 à 139° ⁸

Il n'exerce pas d'action sensible sur la lumière polarisée. Le *butyrate d'argent* est anhydre. Le *butyrate d'éthyle* bout à 113° (pression de 760^{mm}) et a pour densité :

0,890 à 0°	0,831 à 55° ⁶
0,871 à 18° ⁸	0,7794 à 100° ⁴

Le *butyrate de méthyle* bout à 93°. Densité à 0° = 0,9056; à 38°⁶⁵ = 0,8625; à 78°⁶ = 0,815.

Ces deux derniers liquides suivent très-sensiblement la même loi de contraction.

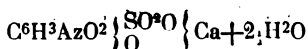
Sur un nouvel acide nitrophénolsulfureux; par M. J. POST (1).

M. Kekulé a obtenu, par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrophénol fusible à 45°, un acide sulfoconjugué qu'il regarde comme identique avec celui obtenu par MM. Kolbe et Gauhe, par nitration de l'acide phénolsulfureux. En traitant l'orthonitrophénol (fusible à 110°) par l'acide sulfurique fumant, l'auteur a obtenu un acide sulfoconjugué différent de ceux qui sont connus.

On ajoute peu à peu l'orthonitrophénol à l'acide sulfurique fumant, et, après quelque temps, on verse le produit dans de l'eau. Si le mélange d'acide et de nitrophénol s'échauffait trop, il se produirait une décomposition partielle, avec formation d'acide sulfureux et d'un peu d'acide cyanhydrique.

La solution aqueuse de l'acide sulfoconjugué, neutralisée par de la craie, filtrée et concentrée, fournit des aiguilles flexibles jaunes, réunies en mamelons. Ce sel renferme :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 852. — 1872, n° 16.



Desséché, ce sel supporte une température de 270° sans s'altérer. Il est peu soluble dans l'eau froide et très-peu dans l'alcool. Ses eaux-mères fournissent d'autres aiguilles, rouges et flexibles, qui sont de l'orthonitrophénate de calcium.

L'orthonitrophénolsulfite de baryum $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{O}.\text{SO}^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ se dépose en flocons jaunes devenant cristallins par l'ébullition. Il est très-peu soluble dans l'eau. Les sels de cuivre et de plomb cristallisent bien.

Sur quelques dérivés de l'acide uramidodracyle ;

par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a montré l'existence de trois dérivés dinitrés isomériques de l'acide uramidobenzoïque. L'acide uramidodracyle, traité de même par l'acide nitrique concentré et pur, ne fournit qu'un seul dérivé dinitré cristallisable en petits prismes ou en lamelles peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau froide et se décomposant par l'eau bouillante en donnant l'acide suivant :

Acide nitramidodracyle. — Cet acide se forme d'après l'équation :



Acide dinitro- Acide nitramido-
uramido ben- dracyle.
zoïque.

Il cristallise en petites aiguilles d'un jaune foncé, très-peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant. Son *sel barytique*, qui renferme $(\text{C}^7\text{H}^3(\text{AzH}^2)(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$, est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare en petits mamelons formés d'aiguilles ou de lamelles rougeâtres. Le *sel d'argent* forme un précipité jaune sale. L'acide nitramidodracyle est isomérique avec les acides α , β et γ nitramidobenzoïques (2).

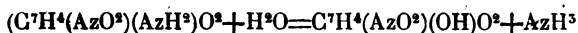
Réduction de l'acide nitramidodracyle. Les acides nitramidobenzoïques, traités par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournissent les acides diamidobenzoïques correspondants. L'acide ni-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 855. — 1872, n° 16.

(2) E. Salkowski a obtenu un cinquième acide isomérique par l'action de l'ammoniaque sur l'acide nitranisique. (Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 463.)

tramidodraçylique fournit de même un acide diamidé, et celui-ci est identique avec l'acide β diamidobenzoïque; il fournit par la distillation la même phénylène-diamine fusible à 99°.

Acide oxynitrodraçylique. M. Salkowski a montré que l'acide paradinitramidobenzoïque (chrysánisique) échange son groupe AzH^2 contre de l'hydroxyle par l'action de la potasse bouillante. La même réaction a lieu avec les acides nitramidodraçylique et β nitramidobenzoïque :



On obtient ainsi deux acides oxynitrés, qui ne sont pas identiques, mais isomériques.

L'*acide oxynitrodraçylique* cristallise en aiguilles jaune pâle, peu solubles dans l'eau bouillante et fusibles à 185°.

L'*acide β oxynitrobenzoïque* forme des lamelles jaunes allongées, quadrangulaires ou hexagonales, encore moins solubles que l'acide précédent, fusibles à 230°. Son sel de baryum renferme $C^7H^2(AzO^2)(OH)O^2Ba'' + H^2O$; il forme des lamelles brillantes, d'un jaune rouge, presque insolubles dans l'eau.

Cet acide n'est identique ni avec l'acide nitrosalicylique ni avec l'acide nitroxybenzoïque décrit par M. Gerland.

Action du perchlorure de phosphore sur les acides sulfoniques; par MM. G. A. BARBAGLIA et A. KEKULÉ (1).

Lorsqu'on distille du phénylsulfite de potassium avec son poids environ de PCl^5 , on n'obtient presque que du chlorure phénylsulfureux, outre l'oxychlorure de phosphore; il ne se forme que des traces de chlorure de thionyle et de monochlorobenzine. Si l'on double la proportion de PCl^5 , on obtient de plus grandes quantités de ces derniers produits. Ce fait indique déjà quelle est la réaction de PCl^5 sur le chlorure phénylsulfureux. Ces deux corps, chauffés ensemble vers 200° en tubes scellés, réagissent sans production de gaz et l'on obtient à la distillation du chlorure de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore et de la chlorobenzine



Les recherches concernant le phénolsulfite de potassium sont encore inachevées. Ce corps traité par le perchlorure de phosphore donne, après distillation fractionnée du produit, d'abord du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 875. — 1872, n° 16.

chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de phosphore, puis de la bichlorobenzine fusible à 53-54°, qu'on isole en décomposant le produit par l'eau. Enfin les portions les moins volatiles fournissent un liquide bouillant à 264-266° et se concrétant difficilement. Ce produit, dissous dans l'eau, donne par évaporation un résidu sirupeux cristallisable. Ce corps, qui, exprimé dans du papier, fond à 80-81°, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est acide et fournit des sels cristallisables. L'analyse du sel barytique a conduit à la formule $\text{PO}^4(\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl})\text{Ba}''$; l'acide lui-même qui n'a pas été encore analysé, doit donc renfermer $\text{PO}^4(\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl})\text{H}^2$.

Le groupe SO^3H de l'acide phénolsulfureux est donc décomposé par PCl^5 en donnant le chlorure de thionyle et en cédant la place à un atome de chlore. Ce qui est frappant, c'est la formation d'un phosphate acide de chlorophényle.



**Sur la décomposition des nitransols par l'ammoniaque
et sur la constitution de la triamidobenzine;
par M. SALKOWSKI (1).**

L'auteur a fait voir que certains corps binitrés (2) renfermant OCH^3 ou OC^2H^5 échangent ces radicaux contre AzH^2 par l'action de l'ammoniaque; il a ensuite constaté que l'acide nitransique donne lieu à la même réaction. Il décrit dans ce qui suit la réaction du dinitranisol.

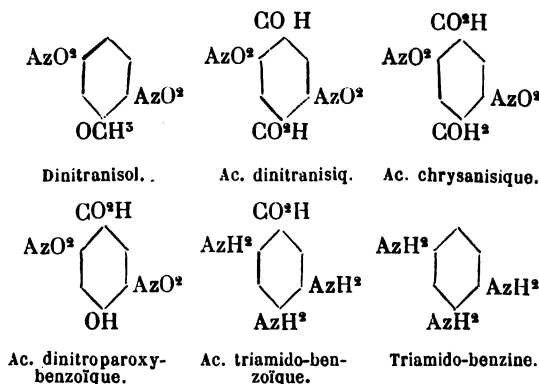
Le dinitranisol, qui s'obtient comme produit secondaire dans la préparation de l'acide chrysanisique, se produit aussi avec dégagement d'acide carbonique, par l'action de l'acide nitrique bouillant sur l'acide dinitranisique. Dans les deux cas, il fond à 86-87° et donne le même produit par l'action de l'ammoniaque. Cette action n'a lieu qu'en tubes scellés, avec de l'ammoniaque aqueuse; il faut chauffer 3 ou 4 heures à 110-120°. Le produit est de la dinitraniline, identique avec celle qui est connue et donnant de la binitrobenzine par l'action de l'acide nitreux.

Si l'on admet que la binitrobenzine (on n'en connaît qu'une) renferme les groupements *para* (1 et 4), les groupes (AzO^2) de la dinitraniline devront occuper les mêmes positions. Il en est de même

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 872. — 1872, n° 16.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 463.

pour le dinitranisol, l'acide dinitranisique et les substances qui dérivent de ce dernier : l'acide dinitramidobenzoïque (ou chrysanisique), l'acide dinitroparoxybenzoïque, l'acide triamidobenzoïque et la triamidobenzine. Comme dans l'acide anisique les chaînes latérales occupent évidemment aussi les positions *para*, les formules suivantes pour les corps ci-dessus sont les seules possibles :



La triamidobenzine présente donc les positions 1, 2 et 4.

Le dinitranisol est facilement transformé, par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, en un trinitranisol identique avec celui qui est connu et qui doit être envisagé comme du picrate de méthyle.

Quant à la suite de la discussion sur la constitution de ces composés, nous devons renvoyer au mémoire original.

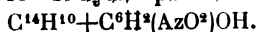
**Sur un nouvel hydrocarbure isomérique avec l'anthracène;
par M. C. GRAEBE (1).**

L'anthracène brut, traité par la benzine ou le sulfure decarbone, cède à ces dissolvants divers hydrocarbures, dont un seul, l'acé-naphtène, a été isolé jusqu'à présent. M. Glaser, en opérant en grand, est parvenu à en obtenir un second ; c'est celui-ci qui fait l'objet de la présente note. Cet hydrocarbure, purifié par recristallisation dans l'alcool, possède la densité de vapeur et la composition qui correspondent à la formule $C^{14}H^{10}$ qui a en outre été confirmée par l'étude des dérivés.

Le nouvel hydrocarbure ressemble à l'anthracène ; il cristallise en tables et possède la même fluorescence. Il fond à 105° et bout

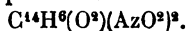
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 861. — 1872, n° 16.

à 340°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant. La benzine, l'éther et le sulfure de carbone le dissolvent aisément. Il se sublime moins facilement que l'anthracène. Densité de vapeur observée = 6,28, la théorie exige 6,16. Il se combine à l'acide picrique, formant de longues aiguilles jaune rougeâtre, fusibles à 144° et ayant pour composition :



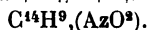
L'acide chromique transforme en quinone le nouvel hydrocarbure dissous dans l'acide acétique, mais moins facilement que l'anthracène. La quinone se sépare, par l'addition d'eau, sous la forme d'une masse cristalline rougeâtre. Elle cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, plus foncées que l'antraquinone, fusibles à 205°, difficilement sublimables, peu solubles dans l'alcool.

L'acide nitrique concentré donne avec cette quinone une solution d'un rouge foncé, sans produire de dérivé nitré. L'addition d'acide sulfurique provoque la formation de la binitroquinone



Elle résiste moins bien à l'action de l'acide sulfurique qui la carbonne. Traitée par la soude et la poudre de zinc, elle est réduite. Tandis que l'antraquinone se dissout avec une belle couleur rouge, la nouvelle quinone donne une solution verte qui passe ensuite au rouge sale. L'oxydation de la solution à l'air donne les mêmes changements de couleur avec régénération finale de la quinone.

L'action de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique n'est pas la même sur le nouvel hydrocarbure que sur l'anthracène. L'acide nitrique de 1,4 de densité le dissout avec élévation de température en produisant un dérivé nitré cristallisable, jaune,



L'acide sulfurique le transforme à 100°, sans le carbonner, en un acide monosulfureux dont le sel barytique, $(C^{14}H^9SO^2)^2Ba$, a été analysé.

**Sur la monoxyantraquinone et l'acide anthraflavique;
par M. C. LIEBERMANN (1).**

L'auteur a fait connaître antérieurement (2) un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine, la monoxyantraquinone $C^{14}H^7(OH)(O^2)$, qu'il a ensuite étudié en détail avec M. Graebe

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 868. — 1872, n° 16.

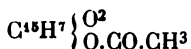
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 315.

en montrant en même temps qu'il se forme aussi par la fusion de la bromanthraquinone avec la potasse. Un produit analogue a été décrit par M. Schunck, sous le nom d'acide anthraflavique, avec la formule $C^{15}H^{10}O^4$. M. Perkin enfin a assigné à ce dernier la formule $C^{14}H^8O^4$, qui en fait un isomère de l'alizarine. M. Auerbach est arrivé à la même formule. L'auteur s'est trouvé en possession d'une certaine quantité de cet acide anthraflavique. Sublimé, cet acide ressemblait tout à fait aux lamelles jaunes d'oxyanthraquinone et a donné à l'analyse les mêmes résultats.

Comme ce produit pouvait renfermer de l'alizarine ou de l'an-thraquinone, ce qui aurait pour effet d'augmenter le carbone et l'hydrogène, on l'a dissous à froid dans la baryte, on l'a reprécipité, puis analysé; les résultats furent les mêmes. L'analyse de la combinaison barytique séchée à 115° a également démontré l'identité de cet acide anthraflavique avec l'oxyanthraquinone. Cette combinaison barytique renferme en effet 22-23,4% de baryum, la formule $(C^{14}H^7O^3)_2Ba$ en exige 23,4 et la formule $C^{14}H^6O^4Ba$, 36,4 pour 100.

L'oxyanthraquinone se dissout dans l'eau de baryte froide, mais elle s'en sépare bientôt sous la forme d'un sel barytique rouge; c'est probablement un sel basique; les lavages à l'eau lui enlèvent pendant longtemps de la baryte et l'on finit par retomber sur le sel précédent.

Chauffée à 160° avec de l'acide acétique, l'oxyanthraquinone s'y combine et l'on obtient, après cristallisation dans l'alcool, de petites aiguilles feutrées presque incolores d'oxacétylanthraquinone



fusible à 158° . Ce corps est dédoublé facilement par la potasse alcoolique chaude.

L'alizarine donne de même de la diacétylalizarine, sous la forme d'une poudre amorphe jaune, $C^{14}H^6 \left\{ \begin{array}{l} O^2 \\ (OC^2H^3O)_2 \end{array} \right.$

Ces recherches montrent une fois de plus l'identité de l'acide anthraflavique avec l'oxyanthraquinone. Mais l'auteur ne s'explique pas les différences qui existent entre ses résultats et ceux des auteurs cités plus haut, différences qui pour le carbone s'élèvent à 5 p. %. Il serait à désirer que ces auteurs se livrassent de leur côté à de nouvelles recherches sur ce sujet.

Recherches sur la santonine; par M. L. de SAINT-MARTIN (1).

M. Berthelot a rapproché la santonine $C^{30}H^{18}O^6$ (en équivalents) de la classe des phénols. L'auteur a cherché à vérifier ce rapprochement. Si la santonine est un phénol, elle doit donner par réduction un phénol diatomique $C^{30}H^{18}O^4$ et un phénol monatomique $C^{30}H^{18}O^2$; enfin, un hydrocarbure $C^{30}H^{18}$, isomérique ou identique avec l'amylnaphtaline. Le second terme de cette réduction s'obtient, en effet, par l'action de quatre parties de zinc en poudre, en chauffant le mélange dans un courant d'hydrogène. Il se condense dans les parties froides du tube un liquide épais, brun jaunâtre, qui se remplit après quelques jours de cristaux aiguillés. Ce produit brut est neutre, soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans une proportion convenable de potasse; seulement la combinaison potassique se dépose à l'état huileux par un excès de potasse.

Les cristaux qui se déposent dans ce liquide ont pour formule $C^{30}H^{18}O^2$; l'auteur donne à ce corps le nom de *santonol*.

La partie restée liquide possède la même composition, après que l'on a redistillé le produit brut, ce qui a lieu vers le point d'ébullition du mercure.

Le *santonol cristallisé* ressemble à la stéarine, il fond vers 135° , est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il donne un acide sulfoconjugué dont le sel barytique est soluble. Le *santonol liquide* est très-altérable et se colore en brun à l'air. Il retenait du santonol solide, ce qui n'a pas permis de définir ses caractères.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.**Recherches sur la théorie physiologique de la fermentation alcoolique par la levûre de bière; par M. BÉCHAMP (2).**

1° *L'acide acétique, produit constant de la fermentation alcoolique, résulte-t-il de l'oxydation de l'alcool par l'oxygène de l'air?* Le contact de l'air, loin d'augmenter la production d'acide acétique, la diminue. Une fermentation qui, dans l'acide carbonique, produit $0^{\text{r}} 25$ à $0^{\text{r}} 40$ d'acide, pour 100 de sucre, n'en produit plus que 0,1 au contact de l'air. Pour que l'oxygène absorbé augmente la

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1190.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1036.

production d'acide, il faut que la fermentation s'accomplisse sous l'influence d'un courant de 8 couples Bunsen; on a obtenu alors 1 d'acide acétique pour 100 de sucre.

2° *L'acide acétique vient-il du sucre ou de la levûre?* L'auteur s'est assuré qu'on peut obtenir une quantité d'acide plus grande que celle de la levûre employée. Ses expériences prouvent que la levûre qui est mieux nourrie se multiplie et produit moins d'acide acétique. Celle qu'on ne nourrit que de sucre de canne s'épuise et produit plus d'acide acétique. Ce dernier, comme les autres produits de la fermentation, est donc fonction de toutes les conditions du phénomène.

3° *La levûre cède de sa substance au milieu fermentant.* L'auteur a déjà montré ce fait par la levûre qu'on force à l'autophagie. Il en est de même pour la levûre qu'on ne nourrit que de sucre.

4° *Influence de la température sur la quantité d'acide acétique et sur la durée de la fermentation.* L'expérience A est faite avec 200^{gr} de sucre, 50 de levûre et 800 d'eau; température 25 à 30°. B : 200 de sucre, 50 de levûre et 800 d'eau; température 2 à 12°. C: de même que B, avec 100 de levûre. Voici les résultats des expériences :

	Durée.	Acide acétique pour 100 de sucre.	Acide acétique pour 100 de levûre.
A	23 jours	0,327	1,310
B	35 »	0,231	0,924
C	21 »	0,207	0,414

La pression augmente la quantité d'acide acétique. On a opéré jusqu'à 2 atmosphères.

La décoction de quassia amara, ainsi que le sulfate de quinine abrègent la durée de la fermentation. La décoction de quinquina l'augmente. Le chloroforme, l'iodoforme, la créosote, l'acide phénique retardent la fin de la fermentation.

Les fermentations dans lesquelles on remplace l'eau par le bouillon de levûre s'échauffent bien plus que les autres. L'auteur s'occupe de déterminer la quantité de chaleur dégagée dans ces phénomènes.

Sur le pouvoir que possèdent plusieurs substances d'arrêter la putréfaction et le développement de la vie protoplasmique, par M. CRACE CALVERT (1).

Les expériences consistaient à ajouter à une solution d'albumine, contenant des animalcules microscopiques, un millième des

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1119.

substances indiquées. La température a été maintenue entre 15 et 18°.

La I^{re} classe des corps examinés comprend ceux qui détruisent immédiatement le mouvement des vibrions et préviennent leur réapparition : *acide crésylique*.

II^e classe. Composés détruisant *presque* entièrement les vibrions : *acide phénique, sulfate de quinine, chlorure de zinc, acide sulfurique*.

III^e classe. Composés détruisant presque totalement les vibrions, mais permettant à ceux-ci de reparaitre ensuite graduellement pendant la durée de l'expérience (le liquide, après 16 jours, contient cependant moins de vibrions que la solution d'albumine type) : *sulfophénate de zinc, acide picrique*.

IV^e classe. Substances qui commencent par détruire les vibrions, mais qui permettent ensuite leur développement ; le liquide contient le seizième jour autant de vibrions que la solution albumineuse type : *chlorure d'aluminium, acide sulfureux, acide cyanhydrique*.

V^e classe. Substances qui détruisent d'abord une partie des vibrions, mais qui en favorisent ensuite le développement : *hypochlorite de chaux, bichlorure de mercure, eau de chlore, soude, acide acétique, acide nitrique, sulfate de fer, sulfophénates de potasse ou de soude*.

VI^e classe. Substances n'ayant pas d'action sur les animalcules, ni au commencement, ni au cours de l'expérience : *acide arsénieux, chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorate de potasse, sulfate, bisulfate et phosphate de chaux, hyposulfite de soude, essence de térébenthine, poivre*.

VII^e classe. Substances favorisant la putréfaction : *chaux, charbon de bois, permanganate de potasse, phosphate de soude, ammoniaque*.

L'acide phénique, qui prévient complètement la formation des vibrions, ne les détruit pas complètement lorsqu'ils sont formés. L'inverse a lieu pour l'acide sulfurique. Le sublimé corrosif ne détruit qu'une partie des vibrions, et favorise même le développement des autres, tandis qu'il empêche complètement leur action.

Conservation des matières animales au moyen du borate de soude et des borates en général; par M. JACQUEZ (1).

Cette note était contenue dans un pli cacheté, déposé à l'Académie des sciences le 23 novembre 1857 (second pli presque identique, le 4 janvier 1858). Elle renferme des expériences conformes à celles qu'ont faites récemment M. Dumas et plusieurs autres savants. Elle montre l'efficacité du borax pour la conservation des matières animales. Ainsi, des morceaux de viande plongés dans une solution de borax à 5 %, pendant le mois d'août, en furent retirés après un mois dans un parfait état de conservation; ils finirent par se dessécher lentement, sans s'altérer.

L'auteur cite des expériences d'injection faites sur des lapins avec une solution mixte de 5 à 6 % de borax et de 10 à 12 % de sous-borate d'ammoniaque dans 100 % d'eau; les animaux ont pu être conservés pendant plusieurs mois. Ni la couleur ni la consistance des tissus ne sont altérées. On pourrait employer la solution réunie de ces deux sels pour les embaumements.

Le borax pulvérisé pourra être un bon moyen de conservation pour les peaux des animaux et des oiseaux à empailler.

Influence du phénol sur la putréfaction et les fermentations; par M. P. C. PLUGGE (2).

Les résultats généraux de l'auteur ne diffèrent pas de ceux auxquels sont arrivés les autres savants. De la viande additionnée de $\frac{1}{575}$ de phénol résista à la putréfaction. L'urine additionnée de $\frac{1}{10}$ de phénol entra, il est vrai, en putréfaction, après 46 jours, mais avec une dose plus forte la putréfaction n'eut plus lieu.

L'action fermentescible de la levûre de bière fut complètement suspendue par la présence de $\frac{1}{10}$ de phénol, la fermentation lactique par une dose de $\frac{1}{100}$.

Le phénol n'a pas arrêté l'action de l'amygdaline, de l'émulsine, etc. Néanmoins, l'auteur a pu arrêter l'action de la salive sur l'amidon, ainsi que celle de la pepsine sur les matières albuminoïdes, à la dose de $\frac{1}{100}$ de phénol; au $\frac{1}{100}$ il y eut encore formation de peptones.

L'auteur a comparé l'influence anti-putride du phénol à celle d'autres substances, et l'a toujours trouvée supérieure.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1040.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 823. — 1872, n° 15.

Sur les propriétés antifermentescibles et l'action physiologique du silicate de soude ; par MM. A. RABUTEAU et F. PAPILLON (1).

Action sur le sang. 100^{gr} de sang défibriné, additionnés de 1 ou 2^{gr} de silicate dissous dans 10^{cc} d'eau restent parfaitement inodores après deux jours. On n'y reconnaît au microscope ni infusoires ni globules. On ne remarque une faible odeur de putridité qu'après 8 jours. Le même sang non silicaté était en pleine putréfaction le deuxième jour, et les globules s'étaient déposés au fond du vase.

Action sur le pus. 100^{gr} de pus, provenant d'une pleurésie purulente, extrait depuis 5 jours et exhalant une odeur fétide, redeviennent inodores par l'addition de 1^{gr} de silicate. La dissolution des globules n'est complète que par l'addition d'une plus grande quantité de ce sel.

Il faut, comme pour le sang, environ une heure pour dissoudre complètement les globules isolés par une solution concentrée de silicate de soude.

La même solution dissout aisément les vibrions et les bactéries.

Action sur la bile. Après dix jours, la bile silicatée ne présente aucun signe de décomposition.

Action sur l'œuf. Même résultat après 20 jours.

Action sur la fermentation sinapisique. Un papier Rigollot, trempé dans une solution étendue de silicate, ne détermine aucune rubéfaction de la peau. Le silicate fait également disparaître la rougeur et les douleurs produites par un papier non silicaté.

Quant à l'application thérapeutique du silicate de soude, les auteurs pensent que son emploi comme médicament interne peut présenter des dangers. Introduit directement dans le sang, il amène la mort. En ce qui concerne l'injection de la vessie, son usage est très-recommandable ; il tend à détruire les globules de pus. Cette action s'exerce à des doses très-faibles, 50 centigr. par exemple dans 100^{gr} d'eau.

Sur les propriétés antifermentescibles du silicate de soude ; par M. PICOT (2).

Fermentation alcoolique directe. Dans 50^{cc} d'une solution de glucose au cinquième, on a ajouté des doses successives de silicate,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1030 et 1514.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1124 et 1516.

de 5 en 5 centigrammes. Jusqu'à l'addition de 80 centigrammes, il y eut retard dans la fermentation, proportionnellement à la dose. Au delà de 80 centigrammes, la fermentation ne s'est plus produite, même après 4 jours.

Fermentation alcoolique indirecte. Le sucre de canne et le sucre de lait éprouvent un retard analogue à celui qu'éprouve le glucose. Avec le premier, on n'est pas arrivé à la dose empêchant complètement la fermentation. Avec le second, cette dose parut être de 20 centigrammes.

Fermentation lactique. Le lait additionné de silicate présente des phénomènes analogues aux précédents. Avec 20 centigrammes de silicate ajoutés à 50^{cc} de lait, il n'y a aucune réaction acide après 5 jours.

Fermentation putride. 20^{gr} de viande furent broyés et délayés dans 50^{cc} d'eau. On prépara cinq dilutions semblables.

N° 1, sans addition. Après 3 jours, putréfaction en pleine activité.

N° 2, addition de 5 centigr. de silicate. Mêmes infusoires, mais beaucoup moins abondants que dans le n° 1.

N° 3, 4 et 5 ; addition de 10, de 15 et de 20 centigr. de silicate. Aucun animalcule de putréfaction après 5 jours.

Il semble résulter du second mémoire de l'auteur que le silicate de soude arrête d'une manière certaine, et à très-petite dose, la fermentation putride; qu'il retarde d'autres fermentations; qu'il détruit les globules rouges en dehors de l'organisme; qu'il s'oppose à la transformation en glucose de la matière glycogène du foie; enfin, qu'il aurait une grande efficacité dans le traitement de la blennorrhagie urétrale chez la femme.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Recherches sur l'outremer; par M. C. UNGER (1).

La constitution de l'outremer, malgré les travaux nombreux sur ce sujet, est encore problématique et l'existence d'un sulfure d'aluminium, de sulfure de sodium ou d'un polythionate y est douteuse,

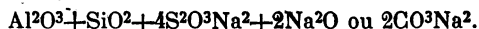
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 893. — 1872, n° 17.

quand on songe à la résistance qu'offre l'outremer aux agents oxydants. Fondu avec du bisulfate de potasse, il donne une certaine quantité d'azote.

L'analyse de l'outremer artificiel a donné à l'auteur les résultats suivants, à part un peu de kaolin non attaqué et une petite quantité de soude.

Sodium.....	16,1 p. 0/0.
Aluminium.....	14,4 »
Silicium.....	20,4 »
Oxygène (pas différence).....	33,0 »

L'oxygène est combiné en tout ou en partie à du sodium, de l'aluminium et du silicium. Les éléments constituant le corps bleu doivent également être unis en proportions atomiques. Ce corps bleu, qui existe dans l'outremer dans la proportion de 44,3 %, renferme, d'après l'auteur, $\text{Al}^2\text{SiS}^2\text{Az}^2\text{O}^3$. Le corps qui donne le plus facilement naissance à l'outremer, en agissant sur le kaolin, est l'hyposulfite de soude mélangé de carbonate de soude ou de soude caustique, dans le rapport de deux molécules à une. Le bleu le plus foncé s'obtient, en outre, lorsque la silice et l'alumine sont en équivalents égaux. Voici d'après l'auteur le mélange qui donne le meilleur résultat :



Ce mélange donne naissance à du sulfure de sodium, du sulfate de soude, de l'acide carbonique et un oxysulfure de silicium et d'aluminium $\text{Al}^2\text{SiS}^2\text{O}^3$ qui sous l'influence de l'oxygène donne ce que l'auteur appelle l'outremerogène, $\text{Al}^2\text{SiS}^2\text{O}^5$. Celui-ci, sous l'influence de la vapeur de soufre et de l'azote de l'air, donne l'outremer $\text{Al}^2\text{SiS}^2\text{Az}^2\text{O}^3$.

Épaississement du pétrole; par M. JORDERY (1).

Ce procédé consiste à ajouter dans le pétrole brut et, en général, à toutes les huiles minérales, une petite quantité de poudre de saponaire. Il se forme une émulsion d'une consistance assez ferme, analogue à une colle épaisse ou à la graisse de saindoux en hiver, qui ne s'écoule plus que difficilement, qui ne peut plus

(1) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 19. — (1872) 21 novembre. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, 15 sept. 1872, p. 284, la patente n° 3043, de M. J.-H. Johnson sur le même sujet.

s'infiltrer dans les fissures des vases mal joints, des boiseries ou du sol, et qui, à l'approche d'un corps enflammé, donne encore une flamme, quand l'émulsion a été faite avec des huiles légères, mais faible et facile à éteindre et ne ressemblant en rien à la déflagration que produisent les huiles légères dans leur état ordinaire.

Lorsqu'on veut opérer sur des huiles rectifiées, il est préférable d'employer un extrait aqueux de poudre de savon, dans lequel on ajoute peu à peu le pétrole en ayant soin d'agiter constamment. On peut incorporer ainsi, dans l'émulsion, un volume d'huile égal à trente fois, au moins, la quantité d'extrait employée.

Le produit ainsi préparé est consistant, stable et n'est pas détruit par les mouvements ordinaires qu'on fait subir à cette huile dans le transport ou dans les magasins ; il n'est pas altéré par l'eau, au travers de laquelle il passe pour venir flotter à sa surface en augmentant sa densité.

Pour rendre à l'huile sa limpidité et ses propriétés primitives, il suffit de laisser tomber à sa surface quelques gouttes seulement d'acide phénique, ou une dose un peu plus grande d'acide acétique cristallisable. En très-peu de temps et sans qu'on ait besoin d'y toucher, l'huile de pétrole reparait claire et limpide, surnageant au-dessus de l'extrait aqueux tombé au fond du vase.

On a calculé, après plusieurs expériences en grand, qu'au prix de 30 francs les 100 kilogr. que coûte actuellement la savon, l'augmentation de prix qui résulterait de l'emploi de ce procédé pour la conservation des huiles minérales ne dépasserait pas un centime et demi par litre. Ce procédé permet donc d'empêcher facilement les dangers d'incendie que présentent le transport et la conservation de l'huile de pétrole.

Brevets métallurgiques français.

88875. — *Améliorations et perfectionnements apportés dans le procédé Bessemer.* — COMPAGNIE ANONYME DES FORGES DE CHATILLON ET COMMENTRY, 9 février 1870 et additions du 19 février 1870 et du 26 décembre 1871.

D'après l'auteur, pour certaines fontes et certains produits Bessemer, l'addition du Spiegel serait plutôt nuisible qu'utile, et à la place des fontes Spiegel ou autres, on pourrait, avec grand avantage, ajouter au produit de la fusion au cubilot des bouts de

rails et rognures diverses, c'est-à-dire des déchets divers auxquels donne lieu l'élaboration des produits Bessemer sur une grande échelle.

Dans la première addition, l'auteur indique comme pouvant remplacer le métal Bessemer, le produit obtenu au moyen de riblons, barres et déchets de fer à grain, d'acier naturel, d'acier fondu, — ou bien de coulées manquées au Bessemer — refondus au cubilot. Le procédé aurait l'avantage de ne pas apporter de manganèse ou autres métaux additionnels dans le produit Bessemer et de coûter notablement moins cher dans la plupart des cas.

D'après l'addition du 26 décembre 1871, le produit de la refonte des métaux précédemment indiqués, en réglant la marche, la température, le soufflage et le dosage, donnerait des carbures d'une teneur insignifiante en silicium et métaux terreux, et éminemment propres, non plus seulement au travail final du Bessemer, mais encore à donner très-rapidement de l'acier fondu par un raffinage approprié sur la sole d'un four à réverbère, à gaz ou autre et à haute température.

Avec des teneurs plus élevées en carbone, il suffirait d'additions relativement très-peu importantes d'aciers doux puddlés ou fondus, de fer doux, d'un bain de scories ferrugineuses et manganésées, ou enfin de quelques additions d'oxydes de fer.

76885. — *Perfectionnements dans la fabrication du métal Bessemer.* — COMPAGNIE ANONYME DES FORGES DE CHATILLON ET COMMENTRY, 25 juin 1867 et addition du 26 décembre 1871.

L'opération du Bessemer n'est pas poussée jusqu'à l'affinage complet : le métal est coulé sur la sole d'un four à réverbère et on y ajoute des métaux aciéreux plus doux, neufs ou vieux, ou des oxydes. On préviendrait ainsi l'usure trop rapide des parois de la cornue Bessemer et le métal pourrait être obtenu de qualité plus constante.

87348. — *Four à réverbère chauffé par le gaz avec appareil récupérateur de chaleur.* — PONSARD, 5 octobre 1869 et additions du 2 juin 1870 et du 30 décembre 1871.

Ce four, pour les détails duquel nous renvoyons au brevet original, est caractérisé surtout par l'emploi, comme appareil récupérateur de la chaleur, de briques creuses traversées par les produits de la combustion et refroidies d'une manière continue par l'air qui sert à brûler le gaz fourni par un gazogène.

L'auteur décrit dans une addition un nouveau genre de briques creuses pouvant s'emboîter les unes dans les autres de manière à donner un joint étanche pour le gaz. Il décrit également un gazogène pour la distillation des combustibles humides et diverses applications de ses appareils.

87349. — *Appareil pour la réduction et fusion des minerais et métaux.* — PONSARD, 5 octobre 1869 et additions du 2 juin 1870 et du 30 décembre 1871.

L'appareil se compose essentiellement de tubes-creusets ouverts aux deux extrémités et traversant verticalement le laboratoire d'un four à réverbère. Les matières sont chargées à l'extérieur dans ces tubes et les produits s'écoulent sur la sole du four à réverbère. Le travail est continu.

L'auteur décrit également diverses applications de ce système à la cémentation des minerais, à la calcination et la distillation en vase clos en général, à la distillation des os, de la houille, etc.

Revue des Brevets français.

93334. — *Fabrication des sirops de glucose et du glucose solide.* — MARGUERITTE, 18 novembre 1871.

Ce brevet est relatif : 1° à la fabrication du glucose liquide ou solide, en traitant à l'ébullition une matière sucrée quelconque liquide ou solide, jus, mélasses, sucres bruts, bas produits de cannes ou de betteraves par un acide quelconque, mais de préférence par l'acide phosphorique ou le biphosphate de chaux ;

2° La décoloration des jus par le noir en poudre impalpable ;

3° La filtration des jus de sirops, l'élimination du noir par la force centrifuge, par l'emploi de la turbine à parois pleines ;

4° La modification des substances nauséabondes des jus de betteraves par le contact prolongé d'un acide à l'ébullition. (Pour le glucose solide on détermine la cristallisation par une certaine quantité de glucose solide provenant d'une opération précédente.)

93401. — *Obtention du sulfate d'ammoniaque par le traitement de l'urine.* — STEPHENS, 26 octobre 1871.

Brevet anglais. Voy. ce recueil, t. XVIII, p. 48.

93572. — *Emploi de composés spécialement appliqués à clarifier et purifier les sirops dans la fabrication et le raffinage des sucres.* — BLANCHARD, BANG et PROVOST, 15 décembre 1871.

Ce brevet indique l'emploi des phosphates, di-ou tribasiques de sodium ou de potassium pour la fabrication des jus sucrés de toutes provenances.

93623. — *Perfectionnements dans la production du sulfate de sodium ou de potassium, de l'acide hydrochlorique, du chlore et autres produits.* — KONIGS et HENDERSON, 19 décembre 1871.

Brevet anglais. Voy. ce recueil, t. XVII, p. 190.

93630. — *Application de dépôts galvaniques de bronze et autres alliages aux plaques gravées.* — TAVERNIER, Paris, 19 décembre 1871.

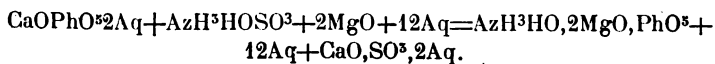
Les dépôts métalliques sont généralement formés de fer, nickel, étain, cobalt et autres métaux blancs ou gris, suivant la nature et la couleur de la plaque, la couleur du métal déposé devant être différente de celle de la plaque de cuivre qu'ils recouvrent. Cette opposition de couleur permet l'arrêt de l'impression dès que la couche galvanique est usée par suite du tirage. — Pour certains cas, la différence de teinte ne peut pas se produire. L'inventeur emploie, dans ce cas, un bain composé de sels de cuivre et d'or, le dépôt ainsi obtenu possédant une couleur différente de celle de la plaque.

93643. — *Procédés et appareils destinés à l'extraction et la fabrication de la glycérine.* — DROUX, Paris, 26 décembre 1871.

93672-93700. — *Application de la magnésie obtenue par la calcination du chlorure de magnésium, à la préparation industrielle du phosphate ammoniaco-magnésien, destiné aux usages agricoles, notamment à la culture de la canne à sucre, du cacaoyer et du café.* — CARBOUÈRES fils et ROUF, Saint-Pierre, Martinique, 2 et 12 décembre 1871.

La magnésie s'obtient en décomposant dans des fours à double cuvette, le chlorure de magnésium, ou le sulfate de magnésie mélangé avec de la chaux par la chaleur.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est préparé suivant la réaction :



On commence par mélanger le superphosphate de chaux avec le

sulfate d'ammoniaque, dans un malaxeur, en solution concentrée, le contact dure une heure environ, puis on ajoute la magnésie et on continue l'action mécanique jusqu'à ce que la masse devienne très-pâteuse; ce mélange est abandonné à lui-même pendant deux ou trois jours. Après ce temps, il peut être employé.

93674 et addition. — *Perfectionnements dans la fabrication de l'anthracène.* — FENNER et VERSMANN, 29 décembre 1871.

Brevet anglais. V. ce recueil, t. XVIII, p. 383.

93696. — *Perfectionnements apportés dans le blanchiment des produits saccharifères.* SCHAPPER et BUDENBERG, 30 décembre 1871.

Les inventeurs se servent d'un mélange de vapeur d'eau à faible pression et d'air chaud pour laver le sucre cristallisé dans les appareils à force centrifuge. De cette manière, on débarrasse le sucre très-rapidement de son sirop. On le blanchit et on le sèche; le procédé diminue les pertes. L'appareil employé est simple et peut être ajouté facilement à la machine à force centrifuge.

93703. — *Préparation des couleurs vitrifiables et des émaux en pâte molle ou dure, en tubes, vessies ou tablettes.* — DUMAS, 25 décembre 1871.

Cette invention consiste à substituer aux couleurs vitrifiables en poudre, pour peinture sur porcelaine ou sur verre, qui se mélangent au moment de l'application avec des essences, des couleurs vitrifiables livrées sous forme de pâtes molles contenues dans des tubes en étain ou dans des vessies. L'inventeur emploie des mucilages solubles à l'eau, tels que miel, gomme arabique ou adragante, colle de peau, colle de pâte, glucose, colle de poisson, gélatine, albumine, gluten, etc., avec addition de fiel de bœuf.

93708. — *Modification apportée à la fabrication des sucres, laquelle augmente le rendement ordinaire dans une proportion de 20 pour 100.* — GRIMAUD, 14 décembre 1871.

Les manipulations et appareils sont les suivants :

Chaulage du vesou; défécation; décantation; mise en batterie; modification apportée à la batterie. Rafrâchissoirs dits tables; cuisson à basse température ou dans le vide; presses à écumes; turbinage des sucres de vesou; manière spéciale de travailler les sirops obtenus des sucres de vesou; dispositions des turbines et chaudières ou bassins devant recevoir les sirops sortant

des turbines pour être recuits. Turbinage des sucres 2 jets, 3 jets, etc., etc., dits sucres de sirop. Emploi des sucres 1^{er} jet, 2^e jet et 3^e jet, etc.

Ce procédé porte le nom de système à rotation, à cause du retour continu des sucres à leur point de départ jusqu'à ce qu'ils se présentent sous une nuance susceptible d'être livrée avec profit au commerce.

93721. — *Procédé d'extraction de la matière colorante de la garance et d'autres essences tinctoriales.* — BORDONE, Avignon (Vaucluse), 9 janvier 1872.

On soumet la garance ou les autres matières tinctoriales, dans des appareils appropriés, à la distillation sèche, soit après les avoir débarrassées des corps étrangers qu'elles contiennent et qui peuvent être utilisés autrement, mais dont la présence devient nuisible à la teinture, soit telles qu'elles proviennent de la terre. On obtient ainsi des cristaux de matière colorante ou une poudre amorphe, qu'on débarrasse des substances étrangères au moyen d'un dissolvant approprié.

Le même procédé s'applique aux extraits des matières tinctoriales et au résidu qui n'ont pas été entièrement épuisés. Économie, rapidité d'extraction et pureté des produits constituent l'avantage du nouveau procédé.

93724 et additions. — *Système de cornue pour la distillation des matières végétales, minérales et animales.* — CHARAVEL, Marseille, 6 janvier 1872.

Ce brevet décrit un appareil qui a pour but d'augmenter le rendement en produits liquides dans la distillation du bois, de la houille, du schiste, des os, etc. La cornue de distillation possède deux ouvertures et deux tubes abducteurs, l'un placé en haut, l'autre à la partie inférieure.

93732 et additions. — *Procédé de fabrication des phosphates.* — FREYDIER-DUBREUL, Lille, 13 janvier 1872.

On prépare les phosphates neutres en faisant agir sur le phosphate acide de calcium (superphosphate), soit à froid le sulfate ou le chlorure du métal dont on veut obtenir le phosphate, soit à chaud un mélange de sulfate et de charbon en présence d'un excès de chaux.

On obtient les phosphates basiques en traitant le superphosphate de chaux par le sulfure du métal.

93733. — Mode de traitement des jus sucrés. — FREYDIER-DUBREUL, 13 janvier 1872.

Ce procédé consiste à extraire le sucre des jus contenant les sels de potasse et de soude. Les jus sont traités par la chaux de manière à former un sucrate de chaux. Celui-ci est décomposé à chaud par le sulfate ou le phosphate de soude ou de potasse ; il se précipite du sulfate de chaux ou du phosphate de chaux et il reste en solution du sucrate de soude ou de potasse.

Pour extraire le sucre, les inventeurs suivent alors :

1° Soit le procédé Dubrunfaut : ils décomposent le sucrate alcalin par le sulfure de baryum et obtiennent ainsi du sucrate de baryte et une solution de sulfure de sodium ou de potassium. Ce sulfure peut être transformé facilement en phosphate de sodium ou de potassium ; ou bien ils traitent le sucrate alcalin par l'hydrate de baryte, qui donne encore du sucrate de baryte et une solution de soude ou de potasse qu'il n'y a plus qu'à traiter par l'acide carbonique pour avoir le carbonate de la base employée ;

2° Soit par un procédé qui leur est propre et qui consiste à précipiter le sucre à l'état de sucrate de magnésie, par le sulfure de magnésium, qui comme dans le procédé précédent donne du sulfure de potassium ou de sodium qu'il est facile de transformer en phosphate par le phosphate neutre de magnésie.

Le sucrate de baryte ou de magnésie traité par l'acide carbonique fournit du sucre dépouillé de sels.

Dans une addition à ce brevet, il est fait mention des avantages qu'il y a à employer la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie). Les minerais magnésiens sont calcinés et servent à saturer les jus ; la chaux seule se combine avec le sucre et il reste des sels de magnésie pouvant être appliqués aux divers usages industriels. Une autre modification consiste dans l'emploi de la potasse des Vosges au lieu de sulfate de potasse, on débarrasse ainsi cette dernière des sulfates qu'elle renferme.

Revue des Brevets anglais.

513. — Réduction d'oxydes. — J. ANDERSON, 17 février 1872.

Il est décrit dans cette patente une disposition spéciale de haut fourneau, permettant d'utiliser les gaz s'échappant dans la réduction et d'employer en partie l'oxyde de carbone qu'ils renfer-

ment, en l'introduisant de nouveau dans le haut fourneau et de produire ainsi une nouvelle source de chaleur.

525. — *Caisses ou vases pour emballer les alcalis caustiques, etc.* — W. R. LAKE, 17 février 1872.

Dans des caisses en fer ou autre métal, on coule du plâtre de Paris et on forme ainsi des moules pouvant résister aux agents chimiques qu'ils doivent protéger.

547. — *Procédé pour traiter les schistes alumineux.* — S. W. RICH, 20 février 1872.

Les schistes sont brûlés en tas, puis saturés et traités par l'eau, afin de dissoudre les matières chimiques solubles ; la liqueur est filtrée sur de la magnésie en poudre, il se produit une double décomposition de chlorures ; ces derniers, enfin, sont séparés par cristallisation ou à l'aide des acides.

555. — *Fabrication de charbons artificiels.* — W. H. CORY et E. CORY, 21 février 1872.

Les menus de charbon ou autres matières combustibles sont mélangés avec du ciment et du minium, ou du silicate de potasse ou de soude, puis agglomérés au moulin au moyen d'une machine spéciale décrite dans cette patente.

556. — *Fabrication du fer et de l'acier.* — W. DINGLEY, 21 février 1872.

Cette invention consiste à traiter le fer ou l'acier dans l'opération du puddlage par le sulfate de soude brut, nommé communément *sel en pains*, afin d'enlever rapidement à ces métaux le phosphore et le soufre qu'ils renferment généralement. Pour atteindre ce résultat, il suffit d'étendre à la surface du fer ou de l'acier, au commencement de l'opération du puddlage, une petite quantité de sel de soude et de continuer l'opération de la manière ordinaire.

571. — *Sulfate de soude.* — E. KONIGS, 22 février 1872.

Cette patente indique des modifications et des perfectionnements apportés aux procédés décrits dans la patente n° 1642 de 1871. Ces perfectionnements consistent : 1° à employer une proportion de peroxyde de fer plus faible que celle qui est indiquée dans ladite spécification, en faisant agir alternativement l'acide sulfureux et l'air ; 2° à retirer les matières ainsi que le fer à l'état de chlorure, avant que les dernières traces de chlore ne soient dé-

gagées complètement (le chlorure de fer peut être séparé du sulfate de soude ou de potasse en le dissolvant dans une petite quantité d'eau) ; 3° la solution de chlorure de fer peut être ajoutée à de nouvelles charges de sel, il sera transformé au moyen d'un courant d'air chaud en peroxyde : on a ainsi une certaine quantité de fer qu'on utilise directement, la petite quantité de sulfate de soude qu'il renferme étant sans importance ; 4° enfin, au lieu d'employer le peroxyde de fer et de le mélanger directement avec le chlorure de sodium ou de potassium, on peut employer un sel de fer pouvant se convertir facilement sous l'influence de l'air chaud en peroxyde de fer.

617. — *Traitement d'hydrocarbures.* — J. YOUNG, 28 février 1872.

Les huiles de paraffine sont traitées soit à froid, soit à chaud, par l'acide chlorhydrique en solution concentrée ou à l'état gazeux dans des vases convenables, munis d'agitateurs.

618. — *Obtention d'hydrocarbures du goudron de houille.* — J. YOUNG, 28 février 1872.

L'inventeur fait communiquer les fours de distillation avec une tour ou chambre contenant du coke ou une autre matière poreuse à travers laquelle les gaz et les huiles sont forcés de passer. Il place encore au besoin un condensateur entre la tour et les fours de distillation, afin de condenser la plus grande partie des huiles.

626. — *Fabrication d'engrais et production d'ammoniaque.* — W. E. GEDGE, 28 février 1872.

L'appareil employé consiste en bouilleurs fermés, dans lesquels se meuvent des vis sans fin, de manière qu'à chaque tour une partie de la matière à traiter est introduite dans le bouilleur, tandis qu'à l'autre extrémité une partie équivalente est expulsée. Les gaz ammoniacaux et autres s'échappent au moyen d'un tube placé à la partie supérieure et sont recueillis par les procédés connus.

634. — *Combustion du gaz pour produire de la chaleur.* — J. WALLACE, 29 février 1872.

Cette invention consiste à faire arriver, avant la combustion, un mélange d'air et de gaz dans un tambour. Ce dernier renferme une série de cônes disposés de manière à ce que leurs bases soient à l'extérieur et forment une ligne ; le gaz passe à

travers cette série de cônes, tandis que l'air, par suite de cette disposition, est forcé de pénétrer entre eux.

642. — *Phosphates de chaux.* — J.-W. PERKINS, 1^{er} mars 1872.

Les avantages sont qu'une plus grande partie de phosphates solubles est obtenue (le procédé fournissant ces avantages n'est pas décrit).

656. — *Composé explosif.* — J.-P.-R. POCH, 2 mars 1872.

Cette nouvelle matière explosive, nommée *pudrolythe*, est composée de la manière suivante, bien que les proportions indiquées puissent varier suivant les résultats désirés.

Pour 100 parties en poids de ce composé on prend :

3	parties en poids de déchets de tan.
5	— de sciure de bois.
3	— de nitrate de soude.
3	— de nitrate de baryte.
6	— de charbon de bois.
12	— de soufre.
86	— de salpêtre.

On dissout d'abord le nitrate de soude ou de baryte ensemble ou séparément dans l'eau chaude, on ajoute le tan et la sciure de bois et on évapore jusqu'à ce que le tan et la sciure de bois aient absorbé tout le liquide; on sèche et on ajoute les autres produits qui ont été pulvérisés séparément; le mélange se fait dans un cylindre tournant ou tout autre appareil mélangeur.

694. — *Extraction des huiles et autres matières contenues dans les eaux provenant des savons.* — J.-C. LEE, 7 mars 1872.

Les eaux sont saturées exactement par la quantité d'acide nécessaire pour mettre les acides gras en liberté. On obtient ainsi un magma qu'on laisse égoutter sur des filtres; on le traite alors par l'acide ou par un alcali en suivant les procédés ordinaires, puis on soumet la masse à la presse à chaud, afin d'en séparer les acides gras. Ces derniers sont distillés dans des alambics garnis d'un métal ou d'un alliage inattaquables par les huiles; la distillation est facilitée par un jet de vapeur. Enfin, les gâteaux ou résidus restant dans la presse sont décomposés dans des fours, pour en extraire l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 3 JANVIER 1873.

Présidence de M. Schützenberger.

Sont nommés membres résidants : MM. Lucien DUSART, Léon THOMAS et Johanès CHATIN.

M. SCHAFARIK, professeur à l'École Polytechnique de Prague, adresse à la Société, les livraisons 1 et 2, du *Bulletin de la Société chimique de Bohême*; il demande en même temps l'échange des publications.

La Société procède au renouvellement partiel de son Bureau et de son Conseil pour l'année 1873 :

M. LAMY est élu président.

MM. DE CLERMONT et BERTHELOT sont nommés vice-présidents.

MM. BOUIS et WILLM sont réélus secrétaires, et MM. SALET et TERREIL, vice-secrétaires.

M. CAVENTOU est réélu trésorier.

MM. SCHUTZENBERGER, GRIMAU, LAUTH, Aimé GIRARD, RIBAN et HENNINGER sont nommés membres du Conseil.

En conséquence, le Bureau et le Conseil, pour l'année 1873, sont ainsi constitués :

Président d'honneur : MM. DUMAS.

Président pour 1873 : LAMY.

Vice-présidents : WURTZ, DEHÉRAIN, DE CLERMONT et BERTHELOT.

Secrétaires : BOUIS et WILLM.

Vice-secrétaires : SALET et TERREIL.

Trésorier : Eug. CAVENTOU.

Archiviste : JUNGFLEISCH.

Membres du conseil :

CORNU, FRIEDEL, ARTH. GAUTIER,
Aimé GIRARD, Ch. GIRARD, GRIMAUX,
ARTH. HENNINGER, LAUTH, LE BLANC,
PERSONNE, RIBAN, SCHUTZENBERGER.

*Membres du conseil non**résidents :*

DESSAIGNES, FAVRE, KUHLMANN,
MALAGUTI.

M. E. GRIMAUX, signale quelques transformations du glycol naphthyrénique chloré $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$ qu'il a obtenu par l'ébullition du tétrachlorure de naphthaline avec l'eau.

Ce glycol, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, fournit du naphtol α $C^{10}H^8O$, fusible à 96° . Chauffé à 140° , en vase clos, avec de l'eau, il perd tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique et donne une matière résineuse insoluble et un corps soluble, cristallisé en aiguilles se colorant rapidement en rouge à l'air, et que l'auteur croit être une oxynaphtaline $C^{10}H^8O^2$, probablement l'hydronaphtoquinone.

MM. FRIEDEL et SILVA, ont étudié diverses réactions de la pinacone. L'action du perchlorure de phosphore sur ce glycol tertiaire ne donne pas le chlorure normal correspondant $C^6H^{12}Cl^2$, mais un mélange des deux chlorures $C^6H^{11}Cl$ et $C^6H^{10}Cl^2$. Ce mélange fixe du brome et donne un chlorobromure cristallisé $C^6H^{10}Cl^2Br^2$.

L'oxychlorure de phosphore donne, au contraire, un chlorure $C^6H^{12}Cl^2$ cristallisé, qui est probablement identique avec celui que M. Schorlemmer a obtenu en chlorant le diisopropyle en présence de l'iode; il se forme en même temps de la pinacoline.

Le perchlorure de phosphore, agissant sur cette dernière, donne également un chlorure cristallisé qui paraît identique avec le précédent.

L'hydrogénation de la pinacoline fournit un alcool qui, d'après son mode de formation, et d'après ses propriétés, est un alcool tertiaire. Il est probable que l'hydrogénation des anhydrides des pinacones donnera une méthode générale de préparation d'une série d'alcools tertiaires. L'alcool obtenu bout à $120-121^\circ$ et est isomérique avec un de ceux qui ont été indiqués par M. Boutlerow. Il se forme en même temps une pinacone de la pinacoline dont la composition répond à la formule $C^{12}H^{26}O^2$ et qui doit être un butylglycol octométhylé.

M. SILVA dépose une note sur la chloruration du diisopropyle. En opérant sur l'hydrocarbure exempt d'iode on obtient, outre le

dérivé monochloré $C^6H^{13}Cl$ décrit par M. Schorlemmer, un dérivé dichloré liquide $C^6H^{12}Cl^2$, passant vers 160° . Ce dérivé est isomérique avec celui qui est cristallisé et que M. Schorlemmer a obtenu par l'action du chlore en présence d'iode. De son côté, en chlorant le diisopropyle en présence de traces d'iode, M. Silva a obtenu les deux chlorures de M. Schorlemmer. Il a également essayé d'obtenir le dérivé $C^6H^{13}Br$ par l'action du brome sur C^6H^{14} sous l'influence de la lumière et d'une faible élévation de température, dans le but d'avoir un dérivé faisant facilement la double décomposition avec les sels d'argent. Il a obtenu de beaux cristaux d'un corps dont l'analyse conduit très-exactement à la formule $C^6H^{12}Br^2$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Transformation réciproque des acides tartrique inactif et racémique. — Préparation de l'acide tartrique inactif; par M. E. JUNGFLEISCH.

Dans une note précédente (1) j'ai indiqué les conditions suivant lesquelles l'acide tartrique droit peut, sous l'influence de la chaleur se transformer en acide racémique. J'ai fait remarquer que de l'acide tartrique inactif prend également naissance dans ces circonstances. En poursuivant mes recherches, je suis parvenu à résoudre quelques-unes des questions soulevées par mes premières observations sur ce sujet.

Transformation complète de l'acide tartrique droit. — Un des points que j'ai étudiés tout d'abord consistait à savoir si la transformation complète de l'acide tartrique droit est possible malgré la présence d'une grande quantité d'acide racémique, ou bien si à la température de 175 degrés, il s'établit un équilibre stable limitant la production du corps transformé.

La disparition de l'acide tartrique droit est complète lorsqu'on prolonge suffisamment l'action de la chaleur. De plus, en chauffant vers 175 degrés en vase clos avec de l'eau de l'acide racémique ou de l'acide tartrique inactif purs, je n'ai pu trouver aucune trace d'acides tartriques droit ou gauche dans les produits: un

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1871, t. xviii, p. 29f.

équilibre ne pouvant s'établir que par suite de transformations réciproques, on conçoit dès lors que la disparition de l'acide droit ne puisse pas être limitée et doive s'effectuer totalement dans les conditions de l'expérience qui précède.

Équilibre entre les acides racémique et tartrique inactif. — L'acide tartrique droit disparaissant complètement, il devenait nécessaire de rechercher pourquoi on ne peut transformer en acide racémique, intégralement et par une seule opération, l'acide tartrique mis en expérience. Il est facile d'établir que c'est l'acide tartrique inactif, corps dont la production accompagne celle de l'acide racémique, qui intervient pour limiter la réaction.

Tout d'abord, si, comme je viens de le dire, on chauffe pendant un temps suffisant l'acide tartrique droit en présence de l'eau, ce corps disparaît et les acides racémique et tartrique inactif prennent naissance; mais en continuant l'action de la chaleur à 175° on n'arrive pas à faire disparaître l'acide tartrique inactif. Vient-on alors à reprendre par l'eau et à séparer par cristallisation la plus grande partie de l'acide racémique formé, puis à chauffer comme précédemment le résidu contenant de l'acide inactif, une nouvelle proportion d'acide racémique se produit en même temps qu'une quantité correspondante d'acide inactif disparaît. Après une deuxième séparation d'acide racémique, le résidu chauffé de nouveau produit encore de l'acide racémique, et ainsi de suite. En d'autres termes, lorsque le mélange a atteint une certaine composition, il ne s'y forme plus d'acide racémique si on n'enlève, au moins en partie, celui qui se trouve en présence.

De même, et c'est là un point dont je me permets de signaler dès maintenant l'importance, en traitant de pareille manière l'acide tartrique inactif pur, préparé comme je l'indiquerai plus loin, on arrive à des résultats identiques : il se transforme en acide racémique, partiellement dans chaque opération, mais de plus en plus complètement si on répète les traitements.

Réciproquement, quand on chauffe, toujours dans les mêmes conditions, de l'acide racémique, il se transforme partiellement en acide inactif, et la production de ce dernier corps s'arrête à un certain point, quelque temps que l'on prolonge ensuite l'action de la chaleur. Si après avoir fait cristalliser l'acide racémique on sépare l'eau mère, et par conséquent l'acide inactif qui est moins abondant et très-soluble, puis, ajoutant au produit cristallisé un peu d'eau, qu'on chauffe de nouveau en vase clos, une

nouvelle proportion d'acide inactif se forme; et ainsi de suite. Cette expérience faite, tantôt avec de l'acide racémique obtenu de l'acide tartrique droit, tantôt avec de l'acide racémique obtenu de l'acide droit, tantôt avec de l'acide racémique de Thann, a donné dans tous les cas le même résultat.

Lorsqu'au lieu d'opérer à la température de 175°, on fait les expériences précédentes à des températures de moins en moins élevées, mais peu écartées cependant de la première, entre 170° et 155° par exemple, on observe que la quantité d'acide tartrique inactif formé ou subsistant va en augmentant. Le poids de l'eau ajouté a également une action sur l'équilibre qui s'établit : plus il est grand, plus la proportion d'acide inactif semble considérable dans le mélange non modifiable. Toutefois mes expériences sur ce point ne sont pas encore très-nombreuses.

En résumé, ces faits me paraissent établir que l'acide tartrique inactif et l'acide racémique se transforment réciproquement l'un dans l'autre, et, par conséquent, que cette transformation est limitée, tend vers un état d'équilibre variable avec différentes circonstances, notamment avec la température.

C'est là un nouvel exemple, après beaucoup d'autres, de ces actions inverses et simultanées observées pour la première fois par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans leurs recherches sur les éthers. Il me paraît cependant tirer un intérêt particulier des relations remarquables que présentent entre eux, au point de vue du pouvoir rotatoire, les composés pour lesquels je viens de le signaler.

Préparation de l'acide tartrique inactif. — Il est possible de mettre à profit ces observations pour préparer facilement et en grande quantité l'acide tartrique inactif, substance découverte par M. Pasteur, mais restée jusqu'à présent fort rare et si peu connue que sa présence a dû passer inaperçue dans beaucoup de cas.

Si on chauffe, non plus à 175° mais à 165°, pendant deux jours dans un autoclave de l'acide tartrique droit additionné d'eau comme pour préparer l'acide racémique, ce dernier ne se trouve dans le produit qu'en proportion relativement faible et la plus grande partie de l'acide droit a disparu. On sépare d'abord autant que possible l'acide racémique par une première cristallisation, puis on étend d'eau la liqueur, on la divise en deux volumes égaux dont l'un est d'abord saturé exactement par de la potasse puis réuni à l'autre, de manière à tout transformer en sel acide. Le

tartrate droit et le racémate acides de potasse sont peu solubles dans l'eau surtout à froid, tandis que le tartrate acide inactif de la même base est très-soluble : les deux premiers sels cristallisent seuls lorsqu'on a évaporé partiellement la liqueur, et le troisième se dépose à son tour quand on laisse refroidir la solution suffisamment concentrée. C'est un très-beau composé qu'on obtient rapidement pur après plusieurs cristallisations. Toutefois il est le plus souvent assez fortement coloré par des matières provenant de la décomposition d'une petite quantité d'acide tartrique : il suffit d'ajouter à sa solution quelques gouttes d'acétate de plomb et de saturer ensuite par l'hydrogène sulfuré pour que, le sulfure de plomb entraînant la matière colorante, on obtienne le sel incolore par évaporation de la liqueur filtrée.

D'ailleurs la préparation de l'acide tartrique inactif peut se faire en même temps que celle de l'acide racémique. Il suffit, en opérant comme je l'ai indiqué dans ma première note, de répéter l'action de la chaleur un nombre de fois suffisant pour obtenir la quantité voulue d'acide racémique, puis de traiter les eaux mères et d'en extraire l'acide inactif à l'état de sel acide de potasse. J'ai pu obtenir facilement par cette méthode et en me servant d'un très-petit appareil, plus d'un kilogramme et demi de tartrate inactif de potasse cristallisé.

Ce sel peut être changé par précipitation en tartrate de chaux inactif qui, traité par l'acide sulfurique, fournit l'acide tartrique inactif cristallisé. On peut atteindre le même résultat par les sels de plomb ou mieux de cuivre et l'acide sulfhydrique.

M. Pasteur ayant eu la bonté de mettre à ma disposition un peu d'acide tartrique inactif provenant de ses expériences, j'ai pu constater l'identité de ce corps avec celui que j'ai obtenu. Je reviendrai d'ailleurs sur cette substance dont je poursuis l'étude.

Telle qu'elle se trouve établie actuellement, la transformation de l'acide inactif en acide racémique, et par suite en deux acides doués du pouvoir rotatoire à droite et à gauche, me paraît intéressante au point de vue de l'ensemble des phénomènes qui se rattachent à la dissymétrie moléculaire. Toutefois, je dois ajouter que les observations précédentes ne sont point absolument en contradiction avec les idées qui ont cours aujourd'hui sur l'origine du pouvoir rotatoire : l'acide inactif qui a servi de point de départ provenant lui-même de l'acide tartrique droit, composé d'origine naturelle, on peut croire que le pouvoir rotatoire de ce dernier a été

seulement dissimulé dans l'acide inactif et a reparu ensuite. On ne peut donc en conclure rigoureusement la possibilité de reproduire par synthèse les corps doués du pouvoir rotatoire. C'est pourquoi j'ai cherché à aller plus loin et dans une prochaine note je ferai connaître les résultats auxquels je suis parvenu en réalisant la synthèse complète de l'acide racémique au moyen de l'éthylène et du cyanure de potassium, c'est-à-dire de composés artificiels pouvant être obtenus avec les éléments.

Note sur quelques réactions de l'acide pyruvique; par
M. Philippe de CLERMONT.

I. — M. Wislicenus (1) a fait connaître un dérivé bromé de l'acide pyruvique qui prend naissance avec élévation de température, lorsqu'on ajoute une molécule de brome à autant d'acide pyruvique; ce corps, dont la formule est $C^3H^4Br^2O^3$, cristallise, mais est instable à l'air libre et en présence de l'eau; il se décompose à l'air en dégageant des vapeurs d'acide bromhydrique; l'amalgame de sodium le transforme en acide lactique; on peut donc le considérer comme de l'acide dibromolactique.

J'ai fait agir le chlore gazeux sur cet acide dibromolactique. En maintenant dans un bain-marie le flacon dans lequel se trouve l'acide, on en détermine la fusion et on voit se dégager des fumées d'acide chlorhydrique; lorsque l'action est terminée, on reprend par l'eau et on fait cristalliser la solution. On obtient ainsi des cristaux rhombiques, incolores, aplatis, d'assez grande dimension et s'effleurissant à l'air et dans le vide. Leur point de fusion est situé vers 93°. Cette combinaison ne renferme pas de chlore, mais du brome.

Sa composition a été établie par les analyses suivantes :

I. 0^{gr},320 de matières ont donné 0^{gr},1805 CO² et 0^{gr},0555 H²O.

II. 0^{gr},345 de matière ont donné 0^{gr},452 AgBr et 0^{gr},011 d'argent.

III. 0^{gr},2115 de matières ont donné 0^{gr},309 AgBr et 0^{gr},005 d'argent.

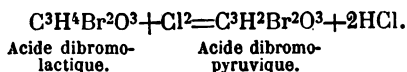
En centièmes.

	I.	II.	III.	$C^3H^4Br^2O^3$.
Carbone.....	15,38	—	—	 14,63.
Hydrogène.....	1,90	—	—	 0,81.
Brome.....	—	63,61	63,87	 65,54.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 378. — 1869.

Malgré les différences données à l'analyse, je n'hésite pas à penser que cet acide est identique avec l'acide dibromopyruvique décrit par M. Wichelhaus et dont les propriétés se confondent avec celles que j'ai observées.

L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide dibromopyruvique :



II.—On a déjà constaté dans différents cas la formation de l'acide pyrotartrique aux dépens des éléments de l'acide pyruvique ; en voici un nouveau : lorsqu'on scelle un mélange d'acide pyruvique et d'acide chlorhydrique en un tube en verre vert et qu'on chauffe pendant quelque temps à 100°, on réalise une décomposition de l'acide pyruvique ; de l'acide carbonique se forme en abondance ; le mélange noircit un peu et il se fait un dépôt de matière carbonneuse. Si on évapore au bain-marie, on obtient des cristaux qui, purifiés par le charbon animal et par des cristallisations dans l'alcool, ont donné à l'analyse les nombres de l'acide pyrotartrique (1).

0gr.,296 de matière ont donné 0gr.,4885 CO₂ et 0gr.,173 H₂O.

En centièmes.

	EXPÉRIENCE.		C ⁵ H ⁸ O ⁴ .
Carbone.....	45,00		45,45.
Hydrogène.....	6,49		6,06.

On a préparé le sel d'argent en saturant une solution aqueuse de l'acide par du carbonate d'argent et, après évaporation dans le vide, on a obtenu un sel cristallisé, soluble dans l'eau et facilement altérable à la lumière.

0gr.,165 de matière ont donné à l'incinération 0gr.,1015 d'argent.

En centièmes.

	EXPÉRIENCE.		C ⁵ H ⁶ O ⁴ Ag ² .
Argent.....	61,51		62,42.

Le point de fusion a été, pour un échantillon de cet acide, 112°, pour un autre 110°. L'acide pyrotartrique fond à 110°. Le premier s'est solidifié à 83°, le second à 78°. Cet écart entre les points de fusion et de solidification paraît remarquable et on ne sait si on doit l'attribuer à quelque impureté ou à une autre cause.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 278.

III.—En faisant réagir à 100°, en tube scellé, le brome en solution aqueuse sur l'acide sulfoypyruvique d'une part et sur le sulfoypyruvate de baryum de l'autre, j'ai obtenu un acide sulfoypyruvique bromé liquide, sirupeux, ne cristallisant pas et un bromo-sulfoypyruvate de baryte cristallisé et soluble dans l'eau; je continue en ce moment les expériences sur ce nouvel acide.

Sur l'acide dibenzyldicarbonique; par M. A.-P.-N. FRANCHIMONT.

Les progrès de la science ont fait envisager, dans ces derniers temps, beaucoup de corps aromatiques comme des substances d'autres séries dans lesquelles une partie de l'hydrogène est remplacée par le radical phényle C^6H^5 . Nous citerons par exemple les acides phénylacétique, phényle-lactique, phényle-amylique, etc; mais jusqu'ici on ne connaissait aucun acide dérivé de la série dont l'acide oxalique est le premier terme. D'après la théorie chimique actuelle, un dérivé aromatique de l'acide oxalique ne peut pas exister, mais on ne voit aucune raison pour laquelle ses homologues n'existaient pas.

Déjà depuis quelque temps j'ai essayé en vain de préparer l'acide $C^6H^5-CH(CO^2H)^2$ qu'on pourrait appeler acide *phénylmalonique*.

J'ai d'abord, par l'action du perchlorure de phosphore pris pour point de départ l'essence d'amandes amères C^6H^5-COH .

J'en ai dérivé le corps $C^6H^5.CCl^2H$ connu sous le nom de *chlorobenzol*. Ce produit a été traité par du cyanure de potassium, dans l'espoir d'obtenir ainsi le dicyanure $C^6H^5.CH.(CAz)^2$ qui, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse ou d'acide chlorhydrique, pouvait donner naissance à l'acide cherché. J'ai varié les conditions de l'expérience de différentes manières, en chauffant au bain-marie, au réfrigérant ascendant ou en tubes clos, en prenant tantôt de l'alcool absolu, tantôt de l'alcool ordinaire comme dissolvant du chlorobenzol, en prenant du cyanure de potassium pur, et chauffant au bain d'air à 135°. Mais les résultats ont toujours été les mêmes, excepté dans le dernier cas où la masse semble se carboniser en partie. J'ai toujours obtenu une masse d'un brun foncé, visqueuse, qui avait l'odeur d'un cyanure mais qui par la saponification n'a produit que de l'acide benzoïque, ainsi que l'ont démontré les points de fusion, la manière de se sublimer et les dosages des sels d'argent.

Ces expériences ayant donné des résultats négatifs, j'ai eu recours à une autre méthode, analogue à celle que MM. Kolbe et Muller ont employée pour réaliser la synthèse de l'acide malonique. On sait que ces chimistes ont obtenu de l'acide malonique en décomposant par la potasse l'éther cyanacétique, préparé par l'action du cyanure de potassium sur l'éther monochloracétique.

Quoique les réactions, qui donnent de bons résultats dans la série grasse, ne soient pas toujours applicables aux corps aromatiques et réciproquement, j'ai pensé cependant, que cette méthode me fournirait de meilleurs résultats.

Le point de départ de mes nouvelles recherches a donc été l'acide *phénylacétique* (α toluïque) $C^6H^5CH^2CO^2H$. En faisant réagir sur cet acide le brome à une température élevée, condition qu'il faut réaliser pour que le brome remplace une partie de l'hydrogène de la chaîne latérale, j'ai obtenu en beaux cristaux l'acide phénylacétique monobromé, décrit par M. Radziszewski. J'en ai préparé l'éther, ce qui réussit très-facilement, aussi bien par l'alcool et l'acide sulfurique concentré, que par le gaz chlorhydrique. Cet éther est un liquide incolore, plus dense que l'eau, doué d'une odeur d'abord agréable, puis piquante et attaquant fortement les yeux. Sa solution alcoolique a été chauffée, pendant quelques jours, en vase clos, au bain-marie, avec un excès de cyanure de potassium pur. Il se sépara du bromure de potassium, qui fut éloigné par filtration. La liqueur alcoolique presque incolore, qui devait contenir l'éther de l'acide phénylcyanacétique, fut chauffée avec de la potasse. Il y eut un dégagement d'ammoniaque qui dura plus d'une semaine, ce que j'attribuai à l'excès de cyanure de potassium dissous dans l'alcool; pendant cette opération le liquide s'est coloré de plus en plus. Après avoir chassé l'alcool par évaporation au bain-marie, j'ai repris le résidu par de l'eau et ajouté de l'acide chlorhydrique; il s'est dégagé avec effervescence un gaz ou un mélange de gaz ayant l'odeur de l'acide cyanhydrique et il s'est séparé un précipité légèrement coloré, qui cristallise dans l'eau en retenant encore de la potasse. Je l'ai délayé dans de l'acide chlorhydrique étendu et j'ai fait bouillir ce mélange pendant quelques heures. Il semblait beaucoup plus soluble dans ce liquide que dans l'eau pure; cependant, filtrée à chaud, la liqueur ne laissa déposer en se refroidissant qu'une petite quantité d'acide amorphe. Après une nouvelle filtration, j'abandonnai la solution à elle-même pendant quelques semaines; après ce temps, il s'était formé de beaux

prismes très-durs réunis en groupes. D'un autre côté j'avais lavé et séché entre 120 et 160° la partie non dissoute dans l'acide chlorhydrique ; soumise à l'analyse, elle donna les résultats suivants : 0^{er}, 13804 donnèrent 0,3590 CO² et 0,0645 H²O; donc

$$C=70,948; H=5,19 \text{ }^3\text{ }_0.$$

Ces chiffres ne correspondent nullement à ceux de l'acide cherché. Voulant purifier le produit, je l'ai dissous dans du carbonate d'ammonium et, avec cette solution, j'ai préparé les sels de baryum et d'argent, qui sont peu solubles dans l'eau, mais qui peuvent être recristallisés dans l'eau bouillante acidulée.

Leurs analyses donnèrent les chiffres suivants : 0^{er}, 21124 de sel d'argent donnèrent :

$$0,3070 \text{ CO}_2, 0,0477 \text{ H}_2\text{O et } 0,094 \text{ Ag.}$$

donc,

$$C=39,636; H=2,509; Ag=44,507.$$

0^{er}, 12814 sel de baryum donnèrent 0,0737 BaSO⁴ ce qui correspond à 33,818 % Ba.

Ces chiffres ne sont pas non plus ceux qu'exigent les phényle-malonates.

L'acide séparé de nouveau de ces sels a donné les mêmes chiffres qu'auparavant. Il en fut de même après cristallisation dans la benzine et dessiccation à 160°; car il a donné 70,909 % C et 5,202 H. Le point de fusion n'avait également pas varié. J'avais donc entre les mains un corps chimique bien défini, mais différent de celui que je voulais préparer. Les résultats des analyses, tant de l'acide que des sels, conduisaient à la formule empirique C⁸H⁷O², ou mieux C¹⁶H¹⁴O⁴. L'acide cristallisé dans l'acide chlorhydrique était le même acide avec une molécule d'eau, qu'il perd à la longue à 120° ; 0^{er}, 1882 perdirent ainsi, 0,0149;

0^{er}, 1,234 donnèrent : 0,3009 CO² et 0,0619 H²O.

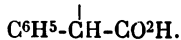
	Trouvé.	Calculé.
H ² O	6,31	6,25
C	66,502	66,6
H	5,573	5,5

L'acide sans eau exige 71,1 % C et 5,185 H, ce qui correspond aux analyses citées plus haut.

Son point de fusion est situé à 182° ; un peu au delà, il se solidifie et fond de nouveau à 222° ; il forme alors par le refroidisse-

ment une masse amorphe. L'acide cristallisé dans la benzine fond à 169-170° et se solidifie par le refroidissement à l'état cristallin ; mais, chauffé plus haut, il se solidifie et refond à 222°. Ces derniers cristaux perdent leur transparence lorsqu'on les laisse à l'air ou qu'on les chauffe; leur point de fusion s'élève alors à 222°. Il semble donc qu'il cristallise avec de la benzine aussi bien qu'avec de l'eau. L'acide est facilement soluble dans l'alcool, moins soluble dans la benzine.

L'hypothèse la plus vraisemblable, pour expliquer sa formation dans la réaction employée, consiste à admettre que deux molécules d'acide phénylbromacétique, en perdant le brome et ayant ainsi une affinité libre, s'étaient soudés pour former une molécule de la constitution suivante :



Pour être plus sûr que l'acide en question est un acide bibasique j'ai voulu préparer les éthers. Pour cela j'ai dirigé dans une solution alcoolique du gaz chlorhydrique ; après avoir chauffé quelque temps, j'ai dilué avec de l'eau, séparé l'éther formé qui fut cristallisé dans l'éther ordinaire, dans lequel il est facilement soluble et cristallise en aiguilles très-fines. Son point de fusion est à 140°. Les résultats des analyses correspondaient avec la composition de l'éther acide.

L'existence de celui-ci d'une part et l'existence des sels neutres cités plus haut d'autre part prouvent assez la bibasicité de l'acide. Pour prouver cependant que la constitution de l'acide est bien celle que je lui ai attribuée, il me fallait encore le transformer dans le carbure duquel il est dérivé ; ce carbure devait être le dibenzyle. J'ai donc soumis à la distillation sèche une petite quantité du sel de calcium, mélangé avec la chaux. Le produit de la distillation était cristallin et jaune ; la couleur diminue par la compression dans du papier ; mais le point de fusion de cette masse était beaucoup plus élevé que celui du dibenzyle ; c'est pourquoi j'ai eu recours à des cristallisations fractionnées dans l'alcool ; elle s'est séparée ainsi en deux parties dont la plus soluble fondait plus bas que l'autre ; et enfin après beaucoup de cristallisations je suis parvenu à obtenir une petite quantité fondant à 51° et une autre fondant à 118°. La première a donc le point de fusion du dibenzyle et la seconde celui du stilbène. Je n'en avais pas assez

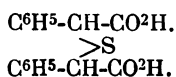
pour en faire des analyses ; mais je me suis convaincu que le premier ne se combinait pas à la binitroanthraquinone (réactif de Fritzsche), tandis que le second formait avec ce réactif une combinaison rouge très-caractéristique, apparaissant sous le microscope comme des losanges.

Il ne reste donc plus de doute, ce me semble, sur la constitution de l'acide, qu'on pourrait appeler acide *diphényléthylenedicarbonique* ou, ce qui selon mon opinion serait préférable *diphénylsuccinique*. Cependant, puisqu'il est en rapport étroit comme l'indiquent les formules suivantes :



avec un acide découvert, il y a quelque temps, par M. Heintz et nommé par lui acide *dibenzylcarboxylique*, il vaut encore mieux lui donner le nom d'*acide dibenzyldicarbonique*.

J'ajoute en terminant qu'en faisant réagir une solution alcoolique de monosulfure de potassium sur l'éther phényle-bromacétique, réaction qui se fait à froid et tout d'un coup, tandis que le mélange s'échauffe de lui-même en séparant du bromure de potassium, il ne se forme pas d'acide dibenzyldicarbonique, mais un composé cristallisé contenant du soufre. Il me semble que cette réaction serait analogue à celle par laquelle M. V. Meyer a obtenu en 1869 l'acide dicarbothionique. On sait qu'il a fait réagir l'éther chlorocarbonique sur du monosulfure de sodium. Dans le cas présent le produit aura donc probablement la constitution.



J'espère pouvoir plus tard revenir sur ce sujet.

Sur la préparation des bromures propylénique et butylénique ; par M. L. PRUNIER.

En 1851, Reynolds avait montré qu'il existe du propylène dans les gaz résultant de la décomposition de l'alcool amylique au rouge sombre. M. Hofmann a étendu cette observation aux vapeurs d'acide valérique. M. Wurtz, et après lui M. Caventou, ont repris et complété les expériences de Reynolds.

M. Wurtz a montré qu'outre le propylène, il y a aussi du buty-

lène, dont il s'est servi pour préparer le bromure $C^8H^8Br^2$ et ensuite le butylglycol.

Enfin, M. Caventou (1) a fait voir qu'on en pouvait tirer le bromure $C^8H^8Br^2$, se rattachant à un carbure nouveau auquel il a donné le nom de crotonylène.

Tous ces composés et d'autres encore qui leur sont analogues, peuvent se préparer en quantités considérables par une méthode semblable, mais en substituant les vapeurs de pétrole léger à celles de l'alcool amylique.

Les résultats varient avec le pétrole employé, la température du tube, la pression à l'intérieur de l'appareil et la rapidité de la distillation.

Les vapeurs des carbures saturés passent dans un tube chauffé au rouge sombre, s'y décomposent et traversent une série de flacons dans lesquels les carbures absorbables formés demeurent combinés au brome, tandis que les carbures non absorbables se dégagent à l'extrémité de l'appareil. On augmente le rendement en les faisant passer à nouveau dans un tube au rouge sombre, et de la sorte la portion définitivement perdue ne contient guère que des hydrures de propylène et d'éthylène, reconnaissables à leur odeur.

Les pétroles bouillant au-dessous de 50° décolorent rapidement le brome, mais il se forme beaucoup de bromure d'éthylène et peu de bromure de butylène, tandis que les pétroles bouillant de 50° à 80° fournissent les bromures de butylène et même d'amy-lène unis à une proportion considérable de bromures de propylène et d'éthylène.

Mais, au point de vue des composés propyléniques et butyléniques, qu'on a surtout cherché à se procurer jusqu'à présent, le procédé le plus avantageux consiste à dissocier préalablement dans un tube rouge les pétroles bouillant de 60° à 90° , et c'est la portion gazeuse résultant de ce premier traitement qui est soumise à son tour à la température rouge sombre et qui fournit en quantités considérables les composés propyléniques et butyléniques.

En réglant convenablement l'appareil, on peut décolorer facilement un kilogr. de brome en cinq ou six heures.

On obtient ainsi environ 1,200 gr. d'un produit très-dense, d'une

(1) *Comptes rendus de l'Institut*, t. LVI, p. 646 et 712.

odeur assez agréable et peu coloré, s'il a été préparé dans un flacon refroidi.

Par une série de distillations fractionnées on parvient à séparer vers 130°..... le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$,

— 141°..... — de propylène $C^6H^6Br^2$,

— 155°—160° — de butylène $C^8H^8Br^2$.

Au-dessus passe le bromure d'amylène.

Cette séparation est assez pénible; les vapeurs d'acide bromhydrique commencent vers 150° et les corps qui bouillent à une température supérieure se décomposent si l'on n'a point recours à la distillation dans le vide.

La teinte des produits est variable depuis le vert jusqu'au rouge foncé; elle vire en refroidissant, elle est d'autant plus intense que les bromures ont eu plus longtemps le contact du caoutchouc.

On en débarrasse les produits, en même temps que des vapeurs bromhydriques, en les laissant digérer sur la chaux vive.

De la sorte on obtient des liquides parfaitement incolores. Il reste au fond de la cornue un corps cristallisé mélangé de produits charbonneux.

En traitant par l'alcool chaud, puis par l'éther, il est facile d'en tirer un corps parfaitement cristallisé qui, purifié, a été analysé et reconnu pour le composé $C^8H^6Br^4$, tetrabromure de crotonylène de M. Caventou.

Il a été caractérisé par toutes les propriétés indiquées par l'auteur: Volatilité à la température ordinaire, point de fusion vers 114°-115°, forme cristalline, solubilité dans l'alcool et l'éther, particularités de la distillation, etc.

En terminant j'ajouterai, qu'outre ce bromure $C^8H^6Br^4$, j'ai pu obtenir, grâce à une différence de solubilité, un corps paraissant répondre à la formule $C^{10}H^8Br^4$, qui serait dès lors un tetrabromure du valérylène ou un isomère; mais des expériences nouvelles, qui se poursuivent en ce moment, sont nécessaires pour préciser ce dernier point.

Il est du reste tout probable qu'en opérant sur des pétroles d'un point d'ébullition un peu plus élevé, on doit avoir des composés appartenant à des séries supérieures au moins dans une certaine limite.

C'est ce que je suis actuellement en train d'expérimenter.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la transpiration des solutions salines ; par M. F. SCHULZE (1).

L'auteur a trouvé que la cohésion des liquides (viscosité) présente certaines relations avec le poids atomique des corps en dissolution. La vitesse avec laquelle les liquides traversent un tube capillaire, est une mesure certaine de cette cohésion (2). Si l'on fait passer à la même température, et sous la même pression, à travers un tube capillaire, des solutions de potassium, de sodium et de lithium, ou de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium, le passage pour ces deux classes de corps est d'autant plus rapide que le poids atomique du métal est plus élevé. Pour les composés halogénés d'un même métal, les différences observées sont très-faibles.

A ces phénomènes s'en rattache un autre : un corps solide, par exemple une sphère de verre, dont la densité est peu supérieure à celle des liquides mis en expérience, tombe au fond de ces liquides avec une rapidité d'autant plus grande que le corps dissous a un poids atomique plus élevé ; ainsi il tombe plus vite dans une solution de chlorure de potassium que dans une solution de chlorure de sodium de même densité.

Les expériences de capillarité ont été faites avec des solutions de densités parfaitement égales, et renfermant 1/10 de sel.

Sur l'aide mutuelle que se prêtent l'électricité, l'affinité et la chaleur dans les phénomènes de la décomposition de l'eau ; par MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE (3).

La décomposition de l'eau par un métal seul ou par deux mé-

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 705.

(2) M. Poiseuille avait déjà signalé les différences que manifestent dans ce cas les chlorures de sodium et de potassium. Plus récemment, M. Cornu a attiré l'attention sur ces phénomènes et indiqué le principe d'un appareil destiné à les mesurer et à les utiliser pour l'examen de certains liquides. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 8.)

(3) *Chemical News*, t. XXVI, p. 109.

taux réunis par un fil conducteur et faisant l'office d'un élément de pile, est grandement facilitée par l'élévation de température. Dans ce dernier cas, l'action mesurée par la déviation du galvanomètre est plus du double entre 40° et 80° de ce qu'elle est entre 20° et 30°. En opérant avec une seule lame de zinc sur laquelle le cuivre était déposé à l'état spongieux, la quantité d'hydrogène dégagé en une heure fut de

1 ^{re} , 1	à	2 ^e , 2	centigrades.
5 , 5	à	22 , 2	»
13 , 9	à	34 , 4	»
62 , 0	à	55 , 0	»
174 , 6	à	74 , 4	»
528 , 0	à	93 , 0	»

L'électrolyse effectuée à l'aide de la pile de Daniell et à l'aide d'un voltamètre à lames variables s'est montrée beaucoup plus facile avec des lames de zinc qu'avec des lames de platine de même dimension placées à la même distance. Ces métaux se rangent ainsi d'après cette propriété : Pt, Sn, Ag, Cu, Fe, Pb, Zn, Mg. Au bout de quelques minutes d'action, l'étain se montre aussi actif que le cuivre. En employant deux lames de métaux différents, ce qui revient à faire une seconde pile du voltamètre, on observe naturellement une très-grande différence d'action suivant l'état électrique de chaque lame : l'effet est considérable pour une lame de zinc prise comme pôle +, et une lame de platine comme pôle — et il est extrêmement petit lorsqu'on intervertit les pôles.

Sur la chaleur spécifique à des températures élevées ; par M. J. DEWAR (1).

Les expériences ont été faites suivant les méthodes ordinaires. Les températures d'observation étaient situées entre le point d'ébullition du zinc, soit 1040°, et la température produite par la combustion du gaz tonnant, que l'auteur estime être à 2200°. Entre 0 et 1040°, la chaleur spécifique du charbon fut trouvée égale à 0,32 ; entre 0° et 2000°, 0,4. En général, les résultats de l'auteur confirment ceux qu'a obtenus M. Weber (2). De la différence qui existe entre la chaleur de combinaison de l'oxyde de carbone et celle de l'acide carbonique, et de la chaleur latente du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 814. — 1872, n° 15.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 445.

charbon, l'auteur conclut que le point d'ébullition du carbone ne doit pas dépasser 8000°, et qu'il est situé probablement vers 7000°.

Expérience sur l'eau surchauffée; par M. TYNDALL (1).

On sait que l'ébullition de l'eau présente une grande irrégularité lorsque, par une ébullition prolongée, elle a perdu tout l'air qu'elle tenait en dissolution. L'eau ne se réduit plus alors en vapeur d'une manière continue, mais par intermittences; la température dépasse de beaucoup 100°, en sorte que lorsque l'ébullition se produit, elle provoque la vaporisation subite d'une grande quantité d'eau. C'est à cette cause qu'il faut attribuer beaucoup d'explosions de chaudières à vapeur. Pour obtenir de l'eau dans les conditions nécessaires pour provoquer ce phénomène, l'auteur laissa fondre de la glace sous une couche d'huile; cette eau alors ne renferme pas traces d'air. Si on la fait bouillir sous la couche d'huile, l'ébullition a lieu bien au delà de 100°, et elle se fait si brusquement que tout le contenu du verre est projeté violemment au dehors. Pour faire l'expérience sans danger, il faut recouvrir d'une cloche le tube dans lequel on fait l'expérience.

Quelques observations pratiques relatives aux lois déduites des températures d'ébullition des composés organiques homologues par MM. Is. PIERRE et P. PUCHOT (2).

On admet généralement qu'il existe une différence constante, environ 19°, entre les points d'ébullition des composés homologues. Les auteurs, en partant de la comparaison entre les points d'ébullition des composés homologues (dérivés des alcools éthylique, propylique, butylique et amylique), arrivent à cette conclusion que deux substances homologues, différant par CH_2 , peuvent présenter dans leurs points d'ébullition des différences variant depuis 10 jusqu'à 35°. Ces conséquences infirmeraient donc la loi des points d'ébullition.

Il est à remarquer pourtant que les alcools butylique et amylique de fermentation ne sont pas les alcools normaux et ne constituent donc pas les véritables homologues de l'alcool ordinaire; les auteurs ont négligé cette considération qui infirme leurs conclusions.

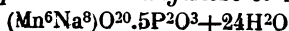
(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 84.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1440.

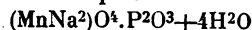
CHIMIE MINÉRALE.

Sur les sels de l'acide pyrophosphorique ; par M. C.-N. PAHL (1).

Pyrophosphates de manganèse et de sodium.

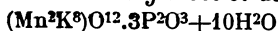


A. — Poudre cristallisée très-peu soluble, qui se forme lorsqu'on laisse le pyrophosphate manganoux en contact avec une solution de pyrophosphate sodique.



B. — Lorsqu'on laisse tomber une solution de sulfate manganoux dans une solution de pyrophosphate sodique, jusqu'à ce que le précipité persiste, la solution dépose après 24 heures, des prismes microscopiques très-peu solubles, ayant la formule indiquée.

Pyrophosphate de manganèse et de potassium.



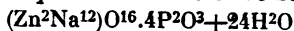
Le pyrophosphate de manganèse se dissout aisément dans une solution de pyrophosphate potassique, et la solution, évaporée spontanément, donne des cristaux microscopiques presque incolores et peu solubles. Les eaux mères se colorent en rouge par l'absorption de l'oxygène.

Pyrophosphate de zinc.



Il cristallise d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux, en prismes microscopiques.

Pyrophosphates de zinc et de sodium.

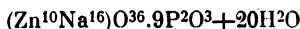


A. — Une solution de pyrophosphate de zinc dans le pyrophosphate sodique donne par l'évaporation à la température ordinaire jusqu'à consistance de sirop, de longues aiguilles du sel a ; mais par l'addition d'eau à la solution concentrée, on obtient le sel :

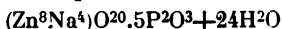


B. — Le même sel, avec $8\text{H}^2\text{O}$ se dépose par l'évaporation à la température de 30° à 40° d'une solution de pyrophosphate de zinc dans le pyrophosphate sodique; déposé à la température de 60° à 70° , il contient $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. A une température située entre ces deux termes, on obtient un sel avec $3\text{H}^2\text{O}$.

(1) Thèse pour le doctorat. *Pyrofosforsyrade salter*. Upsala, 1872, 54 p. in-8°. — Correspondance de M. Cleve.

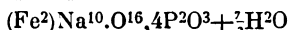


C. — Il a été obtenu par l'évaporation à 70—80° d'une solution de pyrophosphate de zinc dans le pyrophosphate sodique, préparée à froid. Le sel forme des sphénoïdes microscopiques.

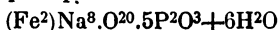


D. — Il cristallise par le refroidissement d'une solution de pyrophosphate de zinc dans une solution de pyrophosphate sodique préparée à 60° — 70°. Le sel se présente sous la forme de prismes microscopiques, peu solubles.

Pyrophosphates ferrico-sodiques.

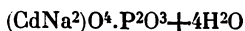


Le pyrophosphate ferrique se dissout dans une solution de pyrophosphate de sodium ; la solution saturée à l'ébullition donne avec l'alcool un précipité ayant la composition ci-dessus ; mais lorsqu'on laisse la solution s'évaporer à une douce chaleur jusqu'à formation de pellicule, on obtient, par le refroidissement, des grains arrondis, presque incolores et très-solubles du sel :



Ce sel, chauffé à 125° perd une molécule H^2O , et fond au rouge ; la masse fondue se solidifie par le refroidissement en prismes rouges. La solution de ce sel est précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque et donne avec le sulfocyanate potassique un précipité blanc, soluble dans l'eau. Elle est aussi précipitée par diverses solutions salines, par exemple, le chlorure et l'acétate sodiques. Elle ne donne pas de bleu de prusse avec le ferrocyanure.

Pyrophosphate de cadmium et de sodium.



Si l'on ajoute une solution de chlorure de cadmium à une solution de pyrophosphate de sodium jusqu'à ce que le précipité soit permanent, la solution, rapidement filtrée, laisse déposer des prismes microscopiques insolubles dans l'eau et fusibles par la chaleur. La solution de ce sel est précipitée par l'hydrogène sulfuré.

Pyrophosphate de cuivre.



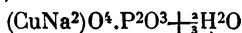
Précipité bleu amorphe, qu'on obtient par le sulfate de cuivre et le pyrophosphate de sodium. Le sel est aisément soluble dans une solution de pyrophosphate de sodium et aussi en petite quan-

tité dans la solution de sulfate de cuivre. Il se dissout aussi dans l'eau saturée d'acide sulfureux, et cette solution dépose par l'évaporation spontanée de petits prismes bleuâtres renfermant $5\text{H}_2\text{O}$.

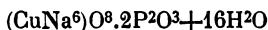
Pyrophosphates de cuivre et de sodium.



A. — Une solution bouillante de pyrophosphate sodique, saturée de pyrophosphate de cuivre, dépose par le refroidissement un sel bleuâtre, cristallisant en tables rhombiques et microscopiques. Si on laisse évaporer la solution à une douce chaleur, on obtient un autre sel, plus soluble, bleuâtre et cristallin, ayant pour formule:



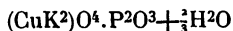
B. — Les eaux mères de ce sel, évaporées à la température ordinaire, donnent des mamelons bleus d'un sel qu'on peut obtenir en grands cristaux prismatiques par recristallisation. Ce dernier sel a pour formule :



C. — Ce sel est très-soluble ; il perd son eau de cristallisation à l'air. Par l'évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution de pyrophosphate de cuivre dans le pyrophosphate de sodium, préparée à froid, on obtient souvent le même sel, souvent aussi un sel avec $12\text{H}_2\text{O}$. La solution du sel *c* est précipitable par l'hydrogène sulfuré, les solutions alcalines et le ferrocyanure potassique. Le sel double *a* se dissout très-facilement dans une solution du sel *c*, à la température de 70° à 80° , et la solution ainsi obtenue dépose à 100° une poudre cristalline, bleuâtre, insoluble dans l'eau. Ce composé est un sel basique :



Pyrophosphate de cuivre et de potassium.



Poudre insoluble et bleuâtre, qu'on obtient par l'évaporation spontanée, ou au bain-marie, d'une solution de pyrophosphate de cuivre dans du pyrophosphate de potassium.

Sur l'existence du tétrachlorure de soufre et sur sa dissociation ; par MM. A. MICHAELIS et O. SCHIFFERDECHER (1).

M. Carius a conclu de ses expériences que le chlorure de soufre S Cl_2 est un mélange de sous-chlorure $\text{S}^2 \text{Cl}^2$ et d'un chlorure en-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 924. — 1872, n°

core inconnu, S Cl^4 ; son opinion se base principalement sur l'action qu'exerce sur l'acide benzoïque et l'alcool le chlorure S Cl^2 , cette réaction donnant naissance à du chlorure de thionyle. MM. Huebner et Guérout arrivent, au contraire, à cette conclusion que le tétrachlorure de soufre n'existe pas, l'acide carbonique chassant complètement le chlore dont on a saturé le protochlorure. Les auteurs ont cherché à confirmer les conclusions de M. Carius relativement à la production du chlorure de thionyle dans les réactions du chlorure de soufre saturé de chlore. Ils y sont arrivés en faisant agir ce chlorure sur l'anhydride sulfurique



C'est même là le meilleur mode de préparation du chlorure de thionyle. 20 gr. de chlorure S^2Cl^2 refroidi à -19° furent saturés de chlore, puis on y dirigea les vapeurs de 50 gr. d'anhydride sulfurique, en même temps que de chlore. Il se forma une masse cristalline qui fondait de nouveau à 0° . Le produit fut alors traité par un courant d'acide carbonique pour chasser l'excès de chlore, puis distillé. On obtint ainsi 56 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ et 22 gr. de SO Cl^2 . Dans cette réaction, il ne se dégagait que fort peu de gaz sulfuroux.

En employant le double de chlorure de soufre, la réaction s'exprime par l'équation



Ces expériences démontrent l'existence du tétrachlorure de soufre; mais celui-ci existe dans un état de dissociation, même à une basse température, et c'est pourquoi un courant d'acide carbonique en expulse Cl^2 pour laisser le chlorure S Cl^2 . Les auteurs ont aussi fait réagir S Cl^4 sur le composé SO^3HCl . Si l'on fait passer du chlore pendant la réaction, celle-ci a lieu comme pour l'anhydride sulfurique; seulement le tiers du chlorure de soufre agit comme S Cl^2 , et les deux autres tiers comme S Cl^4 . A froid, il se forme une masse cristalline ressemblant à la combinaison $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ décrite par Millon. Les auteurs étudient ce composé qu'ils représentent par la formule rationnelle $\text{SO}^2\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}^3\text{S}$; sa formation a lieu d'après l'équation



Les auteurs citent à l'occasion de ce travail des expériences communiquées par M. GEUTHER relativement à l'action des chlorures de phosphore sur l'acide sulfurique et ses chlorures. Le

pentachlorure de phosphore réagit sur le chlorure $S^2O^5Cl^2$ d'après l'équation



Mais l'anhydride sulfureux formé est lui-même décomposé par un excès de PCl^5



Le trichlorure de phosphore agit sur l'acide sulfurique en produisant de l'acide phosphoreux et le chlorhydrate SO^3HCl . Mais ce dernier réagit sur le trichlorure de phosphore d'après l'équation



Préparation du noir de platine; par M. Lawrence SMITH (1).

On calcine le platinochlorure de potassium à une température qui ne doit pas excéder 200 à 250° dans un courant d'hydrogène ou même de gaz d'éclairage. On lave à l'eau et l'on sèche sans chauffer au-dessus de 104°.

Dépôt électrique de nickel; par M. MERRIK (2).

Comme on le savait déjà, pour que le poids du dépôt corresponde à la quantité électrique, et pour que celui-ci soit dans un bon état d'agrégation, il faut employer les sels de nickel additionnés d'ammoniaque. La présence de la potasse ou l'absence d'ammoniaque rendent le dépôt de très-mauvaise qualité.

Sur la composition de l'amalgame d'ammonium; par M. ROUTLEDGE (3).

L'auteur en employant l'amalgame préparé par le procédé de Landolt (électrode de mercure séparée de la solution de sel ammoniac par un vase poreux) a constaté : 1° que les gaz AzH^3 et H qui se dégagent par la destruction de l'amalgame sont bien dans le rapport atomique; 2° que s'il est vrai que la compressibilité de l'amalgame suive la loi de Mariotte et que par conséquent sa turgescence soit due aux gaz interposés mécaniquement, comme ces gaz ne se

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 208.

(2) *Chemical News*, t. xxvi, p. 209.

(3) *Chemical News*, t. xxvi, p. 210.

bien; il ne contient pas de sel alcalin comme lorsqu'on emploie le carbonate de soude.

Dosage de l'iode dans les cendres de varechs, les eaux minérales, etc.; par M. E. SONSTADT (1).

Lorsqu'on ajoute une solution alcaline de permanganate de potasse à la solution d'un iodure, celui-ci se transforme entièrement en iodate. On commence donc par rendre alcaline la solution renfermant l'iodure, puis on y ajoute du permanganate jusqu'à coloration persistante. Puis, si la liqueur ne renferme pas de sulfate, on en ajoute un qu'on précipite ensuite par un excès de chlorure de baryum. L'iode se précipite entièrement à l'état d'iodate de baryum, avec le sulfate de baryum. En faisant digérer le précipité avec une solution de sulfate de potassium, tout l'acide iodique rentre en dissolution à l'état d'iodate de potassium qu'on peut doser à la manière ordinaire; par la méthode des volumes. La présence des chlorures et des bromures est sans influence.

Recherche du bismuth par le chalumeau; par M. H.-E. CORNWALL (2).

D'après M. de Kobell le sulfure de bismuth donne avec l'iodure de potassium, sur le charbon, un enduit rouge caractéristique. Cette réaction fournit un très-bon moyen pour découvrir le bismuth à côté de l'antimoine et du plomb. Si le bismuth n'est pas à l'état de sulfure on le mélange avec du soufre et de l'iodure de potassium. Avec une teneur de 1 0/0 de bismuth, la réaction est incertaine. Dans ce cas, on mélange l'essai avec son volume de fleur de soufre, on le fond dans la cavité du charbon, puis on le soumet alternativement à la flamme d'oxydation et à la flamme de réduction jusqu'à ce que l'antimoine soit presque entièrement volatilisé. Le résidu est ensuite pulvérisé de nouveau, mélangé avec du soufre et de l'iodure de potassium puis calciné dans un tube ouvert, de 8 à 10 millimètres de diamètre et d'un décimètre de long. Le dépôt rouge se forme alors un peu plus haut que le dépôt jaune dû à l'iodure de plomb.

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 173.

(2) *Chemical News*, t. xxvi, p. 150.

Sur la présence et la recherche du vanadium et du titane dans le trapp; par M. Richard APJOHN (1).

Le trapp de Wicklow (A), le basalte de la chaussée des Géants (B), et celui du Vicentin (C) (Italie), contiennent du vanadium. Il suffit de fondre le minéral avec du carbonate de soude, de l'oxyder en ajoutant du nitre et de lessiver la masse à l'eau, pour avoir une solution qui, bouillie avec le carbonate d'ammoniaque, filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, évaporée, traitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée, traitée par un égal volume d'ammoniaque concentrée et saturée d'hydrogène sulfuré, donne la belle couleur rouge cuivre caractéristique du vanadium qui se précipite à l'état de sulfure mélangé de soufre, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique. Les mêmes échantillons contiennent aussi du titane. On le constate en fondant le minéral avec le sulfate acide de potasse pendant longtemps, pulvérisant la masse, l'épuisant par l'eau et précipitant la liqueur par le sulfate de soude. On ajoute un peu d'acide sulfureux et on convertit le précipité en titanofluorure de potassium de la façon ordinaire. Voici les nombres obtenus :

A.	acide titanique	1,58 0/0.
B.	»	0,70
C.	»	0,91

Sur la détermination colorimétrique du carbone combiné dans l'acier; par M. BLEDGET BRITTON (2).

L'auteur modifie le colorimètre d'Eggertz, et au lieu de faire varier la concentration de la liqueur essayée en la comparant à la liqueur type, il compare la première à différentes liqueurs colorées renfermées en vases clos et dont la couleur correspond à diverses richesses de l'acier en carbone. Ces liqueurs sont obtenues avec un extrait alcoolique de café torréfié étendu de plus ou moins d'eau.

Sur le dosage de l'acide citrique; par M. J. CREUSE (3).

Le principe de la méthode consiste à précipiter l'acétate de baryum par un citrate alcalin dans une liqueur alcoolique. On dis-

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 183.

(2) *Chemical News*, t. xxvi, p. 139.

(3) *Chemical News*, t. xxvi, p. 50.

sout 1 à 2 gr. de citrate dans 10 à 20^{cc} d'eau ; on neutralise avec l'ammoniaque ou l'acide acétique, selon les cas. On ajoute un léger excès d'une solution aqueuse d'acétate de baryte, puis on étend la liqueur de deux fois son volume d'alcool à 95 0/0. On abandonne le tout pendant vingt-quatre heures, puis on filtre ; on dissout dans l'eau la partie du précipité qui adhère aux parois du vase, et on la reprécipite par l'alcool (2 volumes). On lave le précipité sur le filtre avec de l'alcool à 63 0/0. Le précipité contient tout l'acide citrique à l'état de citrate tribasique avec une quantité d'eau variable. On l'incinère et on dose la baryte par l'acide sulfurique. On dose les citrates métalliques, après les avoir transformés en citrates alcalins ; on sature l'excès de base par l'acide acétique.

Recherche de la morphine dans la quinine ; par M. H. HAGER (1).

Il s'est produit récemment plusieurs cas d'empoisonnement dus à la présence de la morphine dans la quinine. Ce mélange ne pouvait être qu'accidentel, cependant il est utile de pouvoir le reconnaître rapidement. Pour cela, on ajoute 10 à 15 gouttes de chlorure ferrique et 5 gouttes d'acide chlorhydrique pur à 5^{cc} d'une solution concentrée de cyanure rouge étendue de 20 à 25^{cc} d'eau ; si la solution brune est trouble, il faut la filtrer. On prend ensuite 0 gr. 5 environ de quinine prélevé sur un essai plus considérable, bien broyé pour mélanger toutes ses parties ; on l'introduit dans un tube à essai et on l'arrose de 5^{cc} du réactif précédent. Si la quinine renferme de la morphine, ou un autre corps réducteur, le réactif bleuit. Il faut répéter cet essai sur plusieurs portions du sel à examiner. Si la coloration bleue a lieu, ce qui peut tenir à d'autres corps que la morphine, le sel de quinine ne doit pas être employé.

Recherche de l'eau et de l'alcool dans l'éther ; par M. R. BOETTGER (2).

Pour reconnaître la présence de l'eau dans l'éther, il suffit d'agiter ce dernier avec son volume de sulfure de carbone pur ; si l'éther est anhydre, le mélange reste parfaitement limpide, dans le cas contraire, il devient plus ou moins laiteux. La présence de

(1) *Pharmaceutisches centralhalle*, t. XIII, p. 369.

(2) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 742.

l'alcool se reconnaît par l'introduction d'un fragment de potasse caustique qu'on y laisse séjourner 24 heures; la présence de traces d'alcool fait jaunir ce fragment de potasse.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur le groupe urique; par M. M. NENCKI (1).

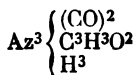
Si l'on fait passer un courant de cyanogène à travers une solution chaude d'acide barbiturique, celle-ci se colore en rouge et il se dépose un précipité cristallin blanc qu'on lave à l'eau bouillante. Ce corps a pour composition $C^6H^4Az^4O^3$; il renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 140° . L'auteur le nomme *cyanomalonylurée*. Sa formation a lieu d'après l'équation:



Chauffé à 240° , la cyanomalonylurée brunit et donne un faible sublimé. L'acide sulfurique concentré la décompose à 100° en donnant plusieurs corps nouveaux. L'acide azotique concentré ne le dissout que difficilement. La potasse froide la transforme en sel potassique d'un nouvel acide, l'*acide cyanuromalique*.



L'acide cyanuromalique libre est peu soluble et se précipite en agglomérations sphériques d'aiguilles microscopiques. Il se décompose à l'air en perdant de l'acide cyanhydrique et en donnant un autre acide $C^5H^5Az^3O^4$ qui se produit aussi par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et qui constitue l'acide malobiurique décrit par M. Baeyer. Cet acide malobiurique n'est autre que le malonyle-biuret.



Traité par le brome, il donne du bromure d'alloxane.

L'auteur a pu l'obtenir en belles aiguilles nacrées. Son sel potassique, qui est peu soluble, cristallise en longues aiguilles, par le refroidissement de sa solution bouillante. Il renferme:



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 886. — 1872, n° 17.

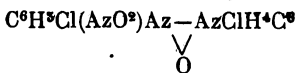
**Sur les dérivés azoïques chlorés de la benzine; par M. C.
HEUMANN (1).**

On sait que dans la chlorobenzine le chlore est si énergiquement retenu que la potasse ne peut l'enlever, tandis que dans la nitrobenzine le groupe AzO^2 peut être réduit par la potasse pour donner des dérivés azoïques. La chloronitrobenzine devra donc donner les dérivés chlorés de ces composés azoïques.

De la chloronitrobenzine solide, fusible à 83° et parfaitement exempte de la modification liquide, fut chauffée avec $1\frac{1}{2}$ fois son volume de solution alcoolique concentrée de potasse. Elle se dissout peu à peu entièrement et, à un moment donné, la réaction est tellement énergique, que la matière peut être projetée hors du vase; pour éviter cela, on ajoute d'abord de l'alcool à la chloronitrobenzine. Dès que la réaction commence, on éloigne du feu, et l'ébullition se continue jusqu'à la fin. Par le refroidissement, on obtient une bouillie cristalline formée d'aiguilles capillaires brunes qui, après un traitement réitéré par le charbon animal, s'obtiennent avec une couleur jaune pâle et un éclat soyeux. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant. Il a pour composition $C^{12}H^8Cl^2Az^2O$, qui est la formule du dichlorazoxybenzol. Il fond à $155-156^\circ$, puis se sublime sans altération.

On obtient en même temps, comme dans le traitement de la nitrobenzine, des produits oléagineux incristallisables en partie solubles dans l'eau. La chloronitrobenzine liquide, bien purifiée, fut traitée de même. La réaction se montre bien moins énergique et est toujours incomplète; il ne se forme pas dans ce cas de composé azoïque particulier, mais seulement un peu de dichlorazoxybenzine précédent, provenant d'un reste de la modification solide contenue dans la chloronitrobenzine liquide. Le produit est de la chloraniline.

Le dichlorazoxybenzol se dissout à chaud dans l'acide nitrique fumant; par le refroidissement ou par l'addition d'eau, il se sépare un corps nitré cristallisable dans l'alcool bouillant en petites aiguilles feutrées; c'est du dichlorazoxybenzol mononitré



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 910. — 1872, n° 17.

fusible à 134°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant. Il paraît se réduire avec facilité.

Le dichlorazoxybenzol se dissout avec élévation de température dans l'acide sulfurique fumant ; il se forme un liquide rouge noir à reflets mordorés. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qui, lavés à l'eau, dissous dans l'alcool bouillant et traités par le noir animal, se présentent en longues aiguilles d'un jaune rougeâtre. L'analyse a montré que ce corps ne dérive pas du dichlorazoxybenzol comme on pouvait s'y attendre, par élimination d'eau, ce qui aurait conduit au dichlorazophénylène ; c'est du dichlorazobenzol $C^{12}H^8Cl^2Az^2$ résultant de l'élimination de l'oxygène. Le dichlorazobenzol fond à 183° ; il est peu soluble dans l'alcool froid, et se dépose dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaune rouge, à reflets métalliques. Sa formation est accompagnée de celle de matières colorantes et de corps incristallisables qui doivent résulter de l'action de l'oxygène éliminé. Il se forme aussi par distillation du dichlorazoxybenzol avec de la potasse alcoolique.

Lorsqu'on distille le produit de l'action de la potasse alcoolique sur la chloronitrobenzine, il passe d'abord de l'alcool ; puis il s'établit une vive réaction qui produit d'épaisses vapeurs rougeâtres et un résidu charbonneux. Il se dépose des croûtes cristallines jaunes dans le récipient, et il distille des gouttelettes jaunes qui sont de la chloraniline ; celle-ci cristallise après purification en cristaux octaédriques fusibles à 64°.

Les croûtes cristallines constituent le dichlorazobenzol ; on purifie celui-ci de la chloraniline qui l'accompagne, par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu. Les agents réducteurs transforment le dichlorazobenzol en aiguilles incolores qui sont probablement du dichlorhydrazobenzol.

Action du sodium sur les combinaisons chloronitrées ; par
MM. A.-W. HOFMANN et A. GEYGER (1).

Les auteurs sont arrivés à des résultats analogues aux précédents. Le chloronitrobenzol, fusible à 83°, dissous dans l'éther anhydre fut traité par le sodium ; celui-ci se recouvrit d'une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 915. — 1872, n° 17. — M. Alexeyeff fait remarquer, dans le numéro suivant, p. 1028, qu'il a déjà signalé une partie des composés décrits dans la note précédente et dans celle-ci (voy. *Bull. de la Soc. chim.*, t. xi, p. 130).

croûte noire et cassante, s'échauffant à l'air, soluble dans l'eau avec une coloration rouge. Cette matière, trop altérable pour en permettre l'étude, fut traitée par l'iodure de méthyle en présence d'éther à 100°. On obtint ainsi une masse cristalline jaune qui fut distillée avec de l'eau; il passa de l'iodure de méthyle et une certaine quantité de chloronitrobenzine inaltérée. Le résidu forme une résine jaune d'où l'alcool bouillant extrait des aiguilles jaunâtres fusibles à 155° et qui sont le dichlorazoxybenzol.

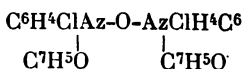


L'acide chlorhydrique, en agissant sur le corps noir, donne le même produit.

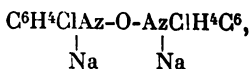
Le chlorure de benzoyle réagit énergiquement sur le corps noir en présence de l'éther. Après addition d'eau, distillation de l'éther et distillation dans la vapeur d'eau, on obtient un résidu cristallin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 125° et cristallisant en beaux prismes ayant pour composition :



C'est le dérivé hydrogéné du dichlorazoxybenzol, dont l'hydrogène est remplacé par du benzoyle



le corps sodé noir étant lui-même



le sodium ayant enlevé une partie de l'oxygène des groupes AzO^2 et s'étant ajouté au dichlorazoxybenzol formé.

Le dichloroxyazobenzol, chauffé à 100° avec du sulfure ammonique, donne un produit cristallisable dans l'alcool en cristaux limpides, insolubles dans l'eau, fusibles à 122° et renfermant $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Cl}^2\text{Az}^2$. Une ébullition prolongée de cet hydrodichlorazobenzol avec l'alcool donne, après refroidissement, des aiguilles fusibles à 184°, peu solubles dans l'alcool froid et qui sont le dichlorazobenzol $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Cl}^2\text{Az}^2$.

Le sodium est sans action, à froid ou à 100°, sur la modification liquide de la chloronitrobenzine.

La bromonitrobenzine fusible à 126° se comporte comme la

chloronitrobenzine solide. Il se produit un corps noir que l'acide chlorhydrique transforme en dibromazoxybenzol cristallisable en lamelles et fusible à 172°.

On obtient de même, en partant du chloronitrotoluène, de petites aiguilles feutrées, fusibles à 128°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, et renfermant $C^{14}H^{12}Cl^3Az^2O$.

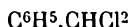
Le sodium n'agit pas sur la nitrobenzine dissoute dans l'éther anhydre.

Sur le triphénylméthane; par MM. A. KEKULÉ et A. FRANCHI-MONT (1).

On envisage, en général, les homologues de la benzine comme dérivant de celle-ci par substitution de radicaux alcooliques à de l'hydrogène. Mais on peut aussi concevoir des hydrocarbures aromatiques dérivant des hydrocarbures de la série grasse par substitution du phényle à l'hydrogène. En partant du méthane ou hydruure de méthyle on peut avoir ainsi :

Le phénylméthane.....	$CH^3(C^6H^5)$
Le diphénylméthane....	$CH^2(C^6H^5)^2$
Le triphénylméthane....	$CH(C^6H^5)^3$
Le tétraphénylméthane .	$C(C^6H^5)^4$

Le premier de ces hydrocarbures est le toluène ; le second est la benzylbenzine de M. Zincke. Les auteurs ont préparé le troisième en faisant agir à 150° le chlorure de benzylène (chlorobenzol)



(dérivé de l'essence d'amandes amères), sur le mercure-diphényle, $Hg(C^6H^5)^2$. Le produit de la réaction fut épuisé par l'éther ; la petite quantité de chlorure de mercure-phényle dissoute en même temps fut décomposée par l'acide chlorhydrique et par la soude. Enfin, l'hydrocarbure fut purifié par cristallisation dans l'alcool ou dans la benzine.

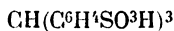
Le triphénylméthane fond à 92°,5 et bout vers 355° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, dans l'alcool bouillant et dans la benzine bouillante. Il se dépose dans l'alcool en cristaux brillants, inaltérables à l'air ; dans la benzine en cristaux différents, volumineux et limpides, mais, devenant à l'air opaques et friables. Ce phénomène tient à ce que les cristaux constituent une combi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 906. — 1872, n° 17.

naison de l'hydrocarbure avec la benzine, molécule pour molécule. Cette combinaison fond à 76°; mais elle perd peu à peu toute la benzine et le résidu constitue alors le triphénylméthane pur.

On n'a pas pu obtenir de semblables combinaisons avec le toluène.

Le triphénylméthane donne par l'acide sulfurique fumant un acide sulfoconjugué



dont le sel barytique a été analysé; les autres sels n'ont pas été obtenus cristallisés. L'acide libre s'obtient sous la forme d'une masse cristalline par l'évaporation de sa solution aqueuse.

Sur le chlorure de benzophénone et sur la formation de l'antraquinone dans la préparation de la benzophénone; par MM. A. KEKULÉ et A. FRANCHIMONT (1).

Le tétraphénylméthane devrait s'obtenir par l'action du chlorure de benzophénone sur le mercure-diphényle. Ce chlorure, d'après M. Behr, ne distille pas sans altération. Les auteurs l'ont néanmoins obtenu pur en le distillant dans l'air raréfié et sous l'influence d'un faible courant d'air. Il s'obtient par l'action de PCl_5 sur la benzophénone et bout à 220° sous une pression de 671^{mm} en ne laissant qu'un faible résidu, et, vers 300°, en se décomposant un peu, sous la pression ordinaire.

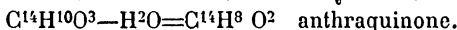
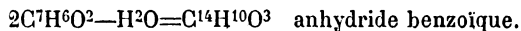
C'est un liquide très-réfringent; sa densité à 18° 5 = 1,235. Il n'acquiert une odeur de benzophénone et d'acide chlorhydrique que sous l'influence de l'humidité. L'eau froide le décompose lentement, l'eau bouillante rapidement, en régénérant la benzophénone.

L'étude de sa réaction sur le mercure-phényle n'est pas encore terminée.

Dans la préparation de la benzophénone par la distillation du benzoate de calcium, sans addition de chaux, il se forme un peu d'antraquinone; celle-ci se dépose en fines aiguilles jaunes sur les cristaux de benzophénone obtenus par cristallisation dans l'éther. Elle se trouve surtout dans les parties les plus élevées de la benzophénone brute. Elle fut purifiée par cristallisation dans la benzine bouillante.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 908. — 1872, n° 17.

Cette production d'anthraquinone doit résulter d'une condensation de l'acide benzoïque et d'une déshydratation :



Enfin, les auteurs ont obtenu dans cette préparation un autre produit secondaire, en très-petite quantité, se trouvant dans les portions distillant le plus haut. Ce produit, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais soluble dans la benzine, et cristallisant en prismes brillants, fond à 145°; sa composition correspond à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur les eaux du gaz et sur la présence des composés chlorés dans la houille ; par M. GERLACH (1).

Les eaux produites dans la distillation de la houille sont surtout chargées de combinaisons ammoniacales : carbonate, sulfure, hyposulfite, sulfocyanate, avec des quantités variables de chlorure d'ammonium. C'est même ce dernier sel qui domine dans certains cas, notamment dans les eaux de distillation du charbon de Zwickau ; dans d'autres (charbon de Newcastle et de la Saarre) ce sel est en faible proportion.

Les eaux de distillation du charbon de Zwickau marquent 1°6 Baumé ; les éléments qu'elles renferment dans 100 cc sont consignés dans la 1^{re} colonne du tableau ci-dessous. Une eau (2^e colonne) provenant de la distillation d'un mélange de houilles de Zwickau et de Silésie marquait 1°5 B. Les eaux de l'usine à gaz de Freiberg (charbon de Burgk, près de Dresde) marquaient 2°5 B, elles renferment surtout du carbonate ammonique. Enfin les eaux de l'usine de Bonn (charbon de Ruhr) marquaient 1°9 B. ; la 3^e colonne indique leur composition pour 100 cc.

Hyposulfite de sodium...	0gr1036	—	—
— d'ammonium.....	—	0gr1628	0gr5032
Sulfure ammonique.....	0, 0340	0, 0646	0, 6222
Bicarbonate —	0, 1050	0, 1470	0, 2450
Carbonate —	0, 4560	0, 7680	0, 3120
Sulfate —	0, 0462	0, 0858	0, 1320
Chlorure —	3, 0495	0, 7120	0, 3745

(1) *Deutsche Industrie Zeitung*, 1872, p. 436.

L'élément le plus remarquable de ces eaux est sans contredit le sel ammoniac, qui résulte évidemment de la présence du chlorure de sodium dans le charbon. Cette présence avait échappé jusqu'à présent aux recherches analytiques, précisément parce que le chlore est éliminé, pendant l'incinération, à l'état de sel ammoniac. D'après la quantité de ce dernier sel existant dans les eaux de distillation du charbon de Zwickau (qui fournit environ 10 0/0 d'eau par la distillation sèche), ce charbon renferme 0,3 0/0 de chlorure de sodium.

Or, ce charbon laisse 2 0/0 de cendres, de sorte que si le chlorure de sodium n'était pas détruit, il formerait environ les 15 centièmes des cendres.

Sur l'analyse des savons; par M. F. JEAN (1).

L'auteur donne des indications sur les propriétés des savons résineux et sur leur dosage dans les savons commerciaux. Il a saponifié la résine par la soude caustique à 15° Baumé dans un autoclave sous la pression de 3 atmosphères. Il a obtenu deux résinates dont le plus abondant (A) est très-peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'essence de térébenthine, et dont l'autre (B) est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non dans l'essence de térébenthine.

Pour doser les résinates dans les savons, on dissout 10 gr. de savon dans 100^{cc} d'eau, et on ajoute de la soude caustique en léger excès. Il se sépare le résinate A et le savon à acides gras. On lave le précipité à la soude faible. On acidule avec de l'acide sulfurique faible, on fait bouillir, on filtre et l'on recueille la résine B. On sature exactement la liqueur filtrée avec de la soude et on évapore à sec. On reprend par l'alcool et on évapore celui-ci, et le résidu contient un peu de matière résinoïde et de la glycérine. Celle-ci peut être caractérisée soit en faisant bouillir la matière avec de l'alcool et un peu d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse (il se dégage de l'éther formique reconnaissable à son odeur), soit en ajoutant de l'acide iodique, lequel à l'ébullition est décomposé par la glycérine avec production d'iode.

Le résinate A, mêlé de savon gras, est dissous dans l'eau bouillante et précipité par un léger excès de chlorure de baryum; le précipité

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 207.

barytique est lavé, séché à 100, et traité par l'éther qui dissout le résinate de baryte et non le savon barytique à acide gras. La solution éthérée étant évaporée, on reprend par l'eau bouillante et l'on décompose le résinate par l'acide sulfurique. La résine A est ajoutée à la résine B et le tout est pesé après un lavage à l'eau tiède et une dessiccation à 100°. Le savon barytique, mis en suspension dans de l'eau acidulée, est décomposé à l'ébullition; les acides gras sont recueillis et pesés.

L'auteur indique aussi le procédé dont il se sert pour le dosage de l'alcali libre dans les savons et pour celui de l'eau. Cette dernière détermination se fait en dissolvant un poids donné de savon, réduit en copeaux, dans le moins d'alcool possible, ajoutant un poids connu de sable sec et évaporant à 110°.

Laque à l'oléate d'alumine; par M. C. PUSCHER (1).

La solution des savons d'alumine dans l'essence de térébenthine fournit une laque très-souple et résistant à une haute température sans se remplir de bulles; cette laque est très-convenable pour recouvrir les objets de métal destinés à supporter une certaine température. Les objets recouverts de cet enduit sèchent rapidement, surtout vers 50°. Pour préparer le savon d'alumine; on ajoute de l'alun à une solution étendue et bouillante de savon, aussi longtemps qu'il se forme un précipité, on lave celui-ci à l'eau bouillante et on le sèche. Il est alors transparent comme du savon de glycérine et soluble en toutes proportions dans l'essence de térébenthine.

Solubilité de la gélatine dans le sucrate de chaux; par M. C. PUSCHER (2).

Le saccharate de chaux, obtenu en dissolvant, à 75°, 1 p. de chaux dans 12 p. d'eau tenant 4 p. de sucre en dissolution, possède les propriétés liantes de la gomme. La gélatine s'y gonfle et s'y dissout rapidement à chaud (1 p. de gélatine pour 12 à 15 p. de saccharate); la solution reste limpide par le refroidissement et constitue une excellente colle liquide. On l'aromatise avec quelques gouttes de lavande. Il est également utile d'y ajouter 2 à

(1) *Pharmaceutische Centralhalle*, t. XIII, p. 349.

(2) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 784.

3 % de glycérine. L'acide carbonique de l'air n'agit que lentement sur cette solution.

Procédé pour le blanchiment des huiles ; par M. C. PUSCHER (1).

Lorsqu'on mélange 100 kilogr. d'huile de colza, de pavot ou de lin avec 2 kilogr. d'un mélange à poids égaux d'alcool fort et d'acide sulfurique, il ne se produit pas une résinification partielle comme avec l'acide sulfurique seul ; mais l'acide éthylsulfurique se mélange uniformément à l'huile. Le mélange se trouble bientôt, verdit puis noircit, et, après 24 à 48 heures, il se forme un faible sédiment noir. Les huiles de colza et de pavot sont alors devenues parfaitement limpides ; mais l'huile de lin paraît encore jaunâtre. Il ne reste plus qu'à agiter ces huiles décantées avec quelques litres d'eau chaude, pour leur enlever l'acide sulfurique et à les laisser reposer.

De la cire d'abeilles et de ses falsifications ; par M. Edouard DONATH (2).

La cire se falsifie surtout à l'aide de matières jouissant de propriétés à peu près identiques, telles que la paraffine, le suif, l'acide stéarique, la cire du Japon, la résine ; on n'emploie que très-rarement des matières pulvérulentes comme la céruse, la craie, qui sont trop faciles à reconnaître et à déterminer.

La matière la plus employée pour falsifier la cire est la paraffine. On peut en ajouter jusqu'à 20 0/0 sans que cette addition influe sensiblement sur certaines propriétés physiques de la cire.

On ne connaît aucune réaction chimique pour déceler la paraffine en présence de la cire. Landolt a proposé l'acide sulfurique fumant : la cire se carbonise, la paraffine reste intacte. Ce procédé peut être, jusqu'à un certain point, quantitatif, suivant l'auteur. Mais, d'après Breitenlohner, et suivant mes propres expériences, la paraffine est attaquée peu à peu par l'acide sulfurique fumant à 100° avec production d'acide sulfureux.

Du reste, ce procédé ne peut s'appliquer pour reconnaître de

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, p. 4.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, juin 1872.

petites quantités de paraffine dans la cire. Si l'attaque par l'acide sulfurique a été insuffisante, on obtient une masse huileuse de laquelle la paraffine ne se sépare pas ; si, au contraire, l'attaque a été trop énergique, on a une masse charbonneuse dans laquelle on ne reconnaît que très-difficilement les gouttes de paraffine. Ce procédé n'est donc applicable qualitativement que pour des cires contenant beaucoup de paraffine.

La résine blanche ne peut être employée que pour falsifier la cire jaune, et même dans ce cas, l'addition de 7 à 10 % influe sur la couleur. En chauffant une cire contenant 5 à 10 % de résine vers 110° on reconnaît facilement l'odeur de la térébenthine. La résine se dissout dans l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs rouges ; l'eau précipite de cette solution une substance floconneuse jaune qui se colore en rouge sang par l'ammoniaque. — En traitant une cire falsifiée par l'acide nitrique et étendant d'eau, on a la cire à la surface, le corps jaune se précipite et peut être coloré en rouge par l'ammoniaque.

On ne peut ajouter, sans altérer visiblement les qualités de la cire, plus de 10 0/0 de suif, d'acide stéarique ou de cire du Japon.

Pour constater la présence de l'acide stéarique, on fait bouillir l'échantillon 45 minutes avec 20 fois son poids d'alcool, on laisse refroidir pendant plusieurs heures, on filtre, on ajoute de l'eau ; alors l'acide stéarique, qui était resté en solution, se précipite.

On opère de même pour le suif. L'acétate de plomb en solution alcoolique donne un précipité dans le cas de la stéarine, tandis que, dans celui du suif, on n'obtient que quelques flocons jaunâtres.

Pour constater la présence du suif, on peut mettre la glycérine en évidence en se basant sur la propriété qu'a ce corps de dissoudre l'hydrate d'oxyde de cuivre ou de fer en présence de la potasse. On saponifie environ 25 grammes de la cire à analyser, en la traitant par une solution concentrée de potasse ; on précipite par l'acide sulfurique faible, on sépare par filtration la cire et les acides gras précipités. — On neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de baryte, on filtre et on évapore, et on reprend par l'alcool, qui laisse par évaporation la glycérine. — Une addition de sulfate de cuivre et de potasse donne une coloration bleue,

On peut, pour étudier une cire, opérer comme il suit : On prend

une petite quantité de la matière suspectée et on la traite par une solution bouillante et concentrée de carbonate de soude, cinq minutes environ.

1° A. — Si on a une émulsion qui subsiste après refroidissement, c'est que la cire contient de la résine, du suif, de la stéarine, ou de la cire du Japon.

2° B. — La cire surnage, après refroidissement, la liqueur légèrement jaunâtre ; dans ce cas, la cire est pure, ou renferme de la paraffine.

Dans le premier cas (A), si en faisant bouillir quelques minutes la cire avec une solution moyennement concentrée de potasse, et en ajoutant du sel marin, il se fait un précipité floconneux, c'est que la cire contient les matières indiquées, sauf la cire du Japon. S'il y a de la cire du Japon, il se fait un magma grenu facile à reconnaître avec un peu d'habitude. — Pour plus de sécurité, on prend la densité de la cire à étudier. Si la densité est supérieure à 0,970, on est sûr de la présence de la cire du Japon.

Quand le précipité est floconneux, on le traite par l'acide nitrique pour déceler, comme il a été dit, la résine. Si le résultat est négatif, on applique les procédés indiqués pour découvrir l'acide stéarique, puis ensuite le suif.

Dans le second cas (B), on prend la densité de la cire ; si elle est moindre que 0,960, c'est que la cire contient de la paraffine. — Pour une teneur de 4 0/0 en paraffine la 3^{me} décimale varie de 4 à 5 unités, ce qui permet de doser approximativement l'addition de paraffine.

Sur la fabrication du sulfate de potasse pur ; par M. SONSTADT (1).

Le sulfate sodico-tripotassique (*plate-sulphate*), qui forme la plus grande partie du sulfate de potasse du commerce, donne par des recristallisations répétées des dépôts de composition variable, contenant toujours de la soude. Pour obtenir le sulfate de potasse pur, on dissout 664 gr. de sulfate double dans l'eau bouillante ; on ajoute, par petites portions, 149 gr. de chlorure de potassium. Il se forme un premier dépôt de sulfate pur et le refroidissement en donne un second ; on peut évaporer l'eau mère jusqu'à ce qu'elle soit saturée à l'ébullition, et l'on obtient

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 195.

un troisième dépôt par le refroidissement; on peut en obtenir ainsi un quatrième et même un cinquième avant qu'il se dépose du sel marin. Après, c'est du sulfate double qu'on obtient.

Sur les minerais de fer titanifère; par M. Fr. WINNER (1).

D'après M. Sterry Hunt, le sable titanifère renfermant environ 16 0/0 d'acide titanique, peut être traité avantageusement au feu d'affinage et fournit un fer doux d'excellente qualité. Le traitement au haut fourneau de grandes masses de minerais titanifères présente plus de difficulté. Il a été fait un grand nombre d'essais de ce genre en Norwège, où ces minerais sont très-fréquents. Les résultats de ces essais sont les suivants : les minerais titanifères sont d'autant moins fusibles qu'ils sont plus riches en titane et exigent d'autant plus de fondant et de combustible, de telle sorte que leur emploi n'est pas avantageux dans les localités où l'on rencontre également des minerais non titanés. Les minerais qui ne renferment pas plus de 8 0/0 d'acide titanique peuvent être fondus avec avantage; ceux qui sont plus riches en titane doivent être mélangés à du minerai qui n'en contient pas, de manière à atteindre cette proportion de 8 0/0. En Angleterre, on a traité des minerais qui renfermaient jusqu'à 50 0/0 de titane, et pour obtenir une tonne de fer; on a employé 2 1/2 tonnes de minerai, 2 tonnes de charbon et 25 quintaux de fondant, basalte ou calcaire. Le métal obtenu était d'excellente qualité, comme cela est généralement le cas pour les minerais titanifères.

Voici ce qu'écrivait M. Forbes à ce sujet, dans le *Quarterly Journal* : « Les expériences faites dans les usines métallurgiques de Suède, de Finlande et de Norwège, où les minerais titanifères forment des dépôts d'une grande importance exploités depuis un siècle, si ce n'est plus, ont montré que, dans les localités où le combustible est cher, ces minerais ne peuvent pas être exploités avec avantage, attendu qu'ils exigent beaucoup plus de combustible pour être réduits que les minerais ne renfermant que peu ou point de titane. C'est pourquoi les minerais titanifères ne sont jamais traités seuls, mais conjointement avec des minerais plus fusibles. »

(1) *Bau-und Huttenm. Zeitung*, t. xxxi, p. 417. — *Chemisches Centralblatt*, t. iii, p. 822.

Fabrication de papier Imperméable basée sur la solubilité de la cellulose dans la solution cupro-ammonique (1).

Lorsqu'on plonge un instant une feuille de papier dans une solution ammoniacale de cuivre, puis qu'on la cylindre et qu'on la sèche, elle devient tout à fait imperméable à l'eau, elle ne perd même pas sa consistance sous l'influence de l'eau bouillante. Lorsqu'on cylindre ensemble deux feuilles de papier ainsi préparées, elles adhèrent complètement l'une à l'autre. En associant de même un grand nombre de feuilles de papier, on obtient des cartons d'une grande épaisseur, dont on peut augmenter la cohésion et la résistance par l'interposition de fibres ou de tissus. La matière ainsi préparée ne le cède en solidité à aucun bois de même épaisseur.

La solution ammoniacale de cuivre (liqueur de Schweitzer) se prépare, comme on sait, en traitant des lames de cuivre par de l'ammoniaque (de 0,880 de densité) au contact de l'air.

Revue des Brevets français.

93741. — *Système de fourneaux à double foyer pour l'incinération des varechs, avec dispositions et procédés spéciaux pour le séchage.* MORIO et LE GLOABEC, Quiberon (Morbihan), 3 janvier 1872.

Le nouveau four a deux foyers. Dans le premier, on brûle de la houille et on conduit les gaz chauds par une série de longs canaux parallèles au second foyer, où l'on effectue l'incinération des varechs séchés; de là, les gaz chauds se rendent par une autre série de canaux, tout semblables aux premiers, à la cheminée d'appel. Les canaux sont couverts par des briques ou pierres artificielles poreuses, sur lesquelles on place les varechs à sécher. A mesure qu'ils séchent, on les fait avancer des deux bouts vers le milieu du fourneau où on les fait tomber dans le foyer d'incinération.

93754 — *Système permettant d'imprimer à la fois une ou plusieurs couleurs sur les deux faces d'un tissu-drap, et de produire*

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. cciv, p. 514.

simultanément des côtes cadrant avec ces couleurs. — CHIFFRAY, Maromme (Seine-inférieure), 12 janvier 1872.

La description de ce système qui repose presque exclusivement sur un procédé mécanique, ne peut être donnée ici ; nous renvoyons le lecteur au brevet même.

93777. — *Perfectionnements dans la fabrication du superphosphate de chaux.* — TANNER, 5 janvier 1872.

Il est décrit dans ce brevet une série de réactions dont nous ne donnons que les plus importantes.

1° Le phosphate de soude ou de potasse est mélangé avec du sulfate de chaux et chauffé ; il se produit du superphosphate de chaux lentement soluble (2 équivalents de sulfate de chaux pour 1 équivalent d'acide phosphorique contenu dans ce phosphate de soude) ; le magma est chauffé dans des cuves d'évaporation peu profondes, à la température de 138°, le sulfate de soude produit est enlevé par des lavages méthodiques à l'eau ;

2° Le phosphate de soude ou de potasse est traité par la chaux, le sulfate de chaux ou le carbonate de chaux ; la production de soude ou de potasse à l'état caustique ou en combinaison avec un acide, résultent encore de la production de superphosphates de chaux lentement solubles ;

3° L'acide phosphorique dissous dans l'eau est mélangé avec du sulfate de chaux et du chlorure de sodium ou de potassium, puis chauffé ; il se fait encore dans cette réaction du superphosphate de chaux et du sulfate de soude.

93720. — *Procédé ayant pour but d'améliorer les salins au point de vue du carbonate de potasse et de fabriquer un engrais artificiel.* — CRESPEL et BOCQUET, au Quesnoy-sur-Deule (Nord), 24 janvier 1872.

On évapore à 20 ou 25° B. les vinasses des mélasses sortant des colonnes à distiller, et on les renvoie dans des réservoirs où on les sature avec des écumes de défécation, puis on les fait passer par des filtres presses ; ceux-ci retiennent les matières solides, très-riches en azote et qui constituent un engrais excellent.

La solution sortant des filtres est saturée par la chaux, sou tirée et concentrée fortement dans des fours ; elle dépose pendant cette opération le reste des sels de chaux (sulfate, etc.) et donne, après évaporation complète, de la potasse très-pure.

93810. — *Procédé pour l'emploi comme combustible industriel et commercial des fraisils ou escarbilles fines de coke, et des résidus de lavage des houilles connus sous le nom de schlamms ou boues de lavage.* — RÉMOND et DUTREIX, Lavaveix-les-Mines (Creuse), 26 janvier 1872.

Les schlamms, qui sont les boues provenant du lavage des menus de houille et qui contiennent une certaine quantité d'argile, sont mélangés avec des fraisils de coke en proportions variables suivant la nature du produit à agglomérer, puis moulés. Si les schlamms ne sont pas assez riches en matières agglomérantes, on y ajoute de l'argile, du goudron, de la chaux ou de la fécule. Les produits moulés sont distillés dans des fours à coke ou dans des cornues analogues à celles employées dans la fabrication du gaz.

93815. — *Emploi, comme matière première dans la fabrication du verre, des résidus d'épuration des jus de betteraves, provenant des fabriques de sucre où ces jus sont traités par la double carbonatation.* — BANC, PASTEUR et C^{ie}, Raches (Nord), 29 janvier 1872.

On remplace dans la fabrication du verre le calcaire par ces résidus, et on obtient ainsi une économie de main-d'œuvre et de prix de revient, une activité de fusion des matières, une grande malléabilité du verre fondu et un travail plus facile pour l'ouvrier; de plus, une économie de combustible et une teinte meilleure du verre. Pour le verre à bouteille, on emploie : 1,400 kilog de sable brut, 1,400 kilog de résidu brut, 600 kilog de sable fondant, 350 kilog de sulfate de soude de 2^e marque.

On arrive à fondre ce mélange en 10 à 11 heures. On peut aussi faire entrer les résidus des sucreries dans la composition du verre à vitres.

93819. — *Système de traitement des suifs.* — BRIN, 11 janvier 1872.

Les suifs sont fondus au moyen de la vapeur, puis on fait passer à travers la masse en fusion un gaz (de l'air par exemple). On filtre en faisant passer la partie liquide dans une seconde cuve (ce filtrage est déterminé au moyen du vide), on la dirige alors dans un mélangeur où elle est battue fortement; la masse résultant de ces traitements est coulée dans des cristallisoirs. Les cristaux sont passés à la turbine et soumis à la presse hydrau-

lique. On obtient ainsi de la stéarine pouvant être employée directement. Les parties huileuses sont vendues pour le graissage des machines.

93824. — *Procédé d'encre à copier sans mouillage, dite encre Delidon.* — DELIDON, Saint-Gilles-sur-Vie (Vendée), 24 janvier 1872.

Pour faire 1 litre d'encre on fait bouillir 10 grammes de noix de galle, 100 grammes de sulfate de fer, 300 grammes de bois de Campêche coupé en petits morceaux, avec un 1 litre 1/2 d'eau et on réduit à 1 litre. On verse alors le tout dans un autre vase, on laisse tiédir et l'on ajoute 250 grammes de mélasse ou de sirop de sucre, 15 grammes de gomme arabique et 50 grammes d'alcool, dans lequel on a dissous 5 grammes d'une essence odorante. On laisse déposer pendant 24 heures et on soumet l'encre à un filtrage grossier.

Pour préparer des encres d'une autre couleur, on supprime la noix de galle et l'on ajoute une matière colorante.

Cet encre met au moins 20 minutes à sécher et permet de faire des copies sans mouillage : dans de bonnes conditions on peut même faire plusieurs copies du même original.

Revue des Brevets anglais.

730. — *Purification du gaz.* R.-H. PATTERSON, 9 mars 1872.

Le soufre est enlevé sous un autre état qu'à l'état d'hydrogène sulfuré, au moyen du sulfite de calcium.

766. — *Fours à puddler.* S.-J. BEAMAN et J. ONIONS, 14 mars 1872.

Cette invention consiste dans une disposition spéciale d'appareils permettant de se passer du travail manuel de l'homme et d'arriver aux mêmes résultats par des procédés mécaniques. L'opération se fait dans des vases en fer mus mécaniquement, revêtus à l'intérieur et à l'extérieur de briques réfractaires ; ils sont munis, en outre, de tubulures au moyen desquelles on injecte les gaz chauds, suivant la marche de la réaction.

768. — *Gaz pour le chauffage et autres buts.* T.-J. SMITH, 14 mars 1872.

Les gaz des hauts fourneaux sont immédiatement dirigés à leur

sortie dans une ou plusieurs cornues contenant de la tourbe, du bois sec ou d'autres substances ligneuses. Il se produit ainsi des hydrocarbures gazeux qui sont, après purification, employés comme agents de chauffage et d'éclairage.

774. — *Engrais artificiels*. W.-J. LOCKYER, 14 mars 1872.

Ce procédé consiste à traiter le superphosphate de chaux avec des liqueurs ammoniacales.

794. — *Obtention du zinc*. J. RUSSELL et W.-R. HUTTON, 15 mars 1872.

Dans ce traitement, on supprime la calcination de la calamine et cette dernière est réduite en zinc métallique en une seule opération, en la chauffant avec du coke ou toute autre matière carbonée convenable. La blende est d'abord grillée dans des fours à pyrites, afin d'utiliser l'acide sulfureux produit, en le transformant par les procédés usuels en acide sulfurique. L'oxyde de zinc résultant est traité comme il a été dit ci-dessus. Dans les chambres de plomb servant à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il faut apporter une certaine modification permettant de recueillir l'oxyde de zinc entraîné mécaniquement.

797. — *Méthode permettant d'économiser le combustible*. J. BARNETT et W. WOKINS, 16 mars 1872.

Cette méthode consiste à mélanger aux matières combustibles une certaine quantité de soude et de sel de sodium.

798. — *Fourneaux*. J. BARNETT et W. WOKINS, 16 mars 1872.

Les inventeurs proposent d'introduire dans les matériaux servant à la construction des fourneaux du sel marin, ou alternativement des couches d'argile contenant une certaine quantité de sel marin et des couches d'argile pure. Ils indiquent également des dispositions spéciales pour la construction desdits fourneaux.

799. — *Lavage et purification des pétroles*. M. BENSON, 16 mars 1872.

Les cornues sont placées ou mieux suspendues dans un fourneau et chauffées dans un bain d'air chaud ; elles sont, en outre, munies d'agitateurs à la partie supérieure et à la partie inférieure, de manière que les agitateurs soient mus dans des sens opposés l'un à l'autre. Les cornues devront, en outre, être disposées de manière à ce que l'alimentation et la vidange puissent se faire naturellement par le propre poids de l'huile à purifier.

800. — *Préparation du tabac*. E. LAPORTE et C.-D. FONTAINE, 16 mars 1872.

Cette invention consiste à traiter le tabac à un certain moment par une solution d'acide phénique.

813. — *Conversion de l'amidon en gomme*. E. GIBOU, L. DUSART et C. BARDY, 18 mars 1872.

La conversion de l'amidon et autres matières féculentes en gomme ou matière saccharine est obtenue en soumettant ces dernières, pendant plusieurs heures, à l'action de l'eau légèrement acidulée dans un vase clos chauffé par une enveloppe de vapeur.

835. — *Préservation des substances animales*. N. PRADA, 19 mars 1872.

L'inventeur propose comme produit préservatif un mélange d'acide acétique et de colle de poisson, ou d'acétate alcalin ; ce mélange doit être injecté aussitôt que possible après la mort.

837. — *Préservation des substances animales et végétales*. R. MONTEILH, 19 mars 1872.

Les substances à conserver sont simplement soumises pendant un certain temps à un vide aussi complet que possible.

839. — *Fours à puddler rotatifs*. R. HOWSON et J.-J. THOMAS, 20 mars 1872.

Les chambres rotatoires de ces fourneaux sont construites en forme de deux cônes tronqués fixés base à base ; elles sont réunies avec des briques cuites fortement et faites avec de l'oxyde de fer, broyées et moulées suivant la forme voulue. Le combustible ainsi que les produits gazeux sont introduits dans la chambre tournante par les deux extrémités des cônes.

857. — *Fours destinés à cuire le pain*. W.-H. LAKE, 21 mars 1872.

Cette patente renferme la description de dispositions spéciales permettant d'obtenir une température régulière et uniforme dans toute l'étendue du four.

877. — *Fabrication de pierres artificielles*. F. RANSOME, 22 mars 1872.

Ce procédé consiste à employer des mélanges de soude, de potasse caustique et de silicates solubles finement pulvérisés, ou avec de la silice soluble, et à incorporer dans ce mélange de la chaux, de la craie, ou du sable et de l'argile.

BIBLIOGRAPHIE.

. *Leçons de chimie agricole*, par M. Ad. BOBIERRE (2^e édition), 1 vol. in-8 de 600 pages, chez V. Masson, éditeur, 17, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

L'ouvrage que nous présentons au lecteur est de ceux qui se recommandent par une utilité pratique immédiate. L'auteur y montre la nécessité constante pour l'agronome de tenir compte de l'élément scientifique. Son livre peut se partager en trois parties principales. Dans la première, il entretient le lecteur des phénomènes météorologiques qui intéressent le cultivateur, de l'usage du baromètre et de l'hygromètre, des pronostics du temps, de la composition des eaux, etc.

Dans la seconde partie, il étudie la composition du sol, les modifications qu'y apportent la culture et de la nécessité, qui en est la suite, de lui restituer par les engrais et les amendements les éléments qui lui ont été soustraits.

Dans la troisième partie, de beaucoup la plus considérable, l'auteur, après avoir montré l'influence du phosphore sur la végétation, aborde l'étude des engrais, en commençant par l'étude des engrais phosphatés. Il se livre à cet égard à un débat approfondi et très-impartial de cette question si discutée. L'étude des phosphates est suivie de celle des guanos. Les sept dernières leçons sont consacrées à l'examen des engrais azotés, notamment du fumier et des poudrettes, leur préparation, leur conservation et leur emploi.

Cette partie mérite une mention spéciale pour les conseils bien entendus et d'une utilité capitale qui y sont prodigués. L'ouvrage se termine enfin par l'analyse des engrais et leurs falsifications.

Il est un point sur lequel nous tenons à attirer l'attention du lecteur : c'est le soin scrupuleux avec lequel M. Bobierre cite les auteurs, ainsi que l'impartialité avec laquelle il traite les questions les plus controversées. Ce sont là des mérites réels qu'on est heureux de rencontrer.

L'ouvrage est accompagné de figures et de nombreux tableaux dans le texte, ainsi que d'une carte géologique de la France. Ed. W.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 17 JANVIER 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. DEMARCAY est nommé membre résident.

M. WILLM annonce à la Société que l'éditeur du *Bulletin* mettra, sur leur demande, à la disposition des auteurs des mémoires présentés, vingt-cinq exemplaires de la feuille dans laquelle se trouve inséré leur mémoire, pourvu que celui-ci occupe au moins deux pages.

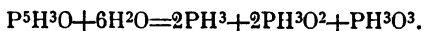
M. A. HENNINGER communique la suite de ses recherches sur la réduction de l'érythrite par l'acide formique. En employant un grand excès d'acide, il a obtenu, en même temps que le glycol $C^4H^6 \begin{pmatrix} OH \\ OH \end{pmatrix}$, un hydrocarbure C^4H^6 . Celui-ci constitue un liquide incolore très-volatil. Il donne avec le brome un tétrabrome $C^4H^6Br^4$ cristallisant en belles lames rhomboïdales, fusibles à 116° .

M. Henninger donne ensuite quelques indications sur la réduction de la mannite par l'acide formique, dont il a commencé l'étude avec M. Pabst.

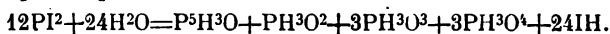
M. CAVENTOU fait connaître, pour prendre date, les recherches qu'il poursuit en ce moment sur les produits de condensation du gaz comprimé. Ces liquides commencent déjà à émettre du gaz à une température voisine de 0° . Ils contiennent, entre autres produits, du crotonylène C^4H^6 ou un isomère. Cet hydrocarbure fournit un tétrabromure cristallisé en aiguilles prismatiques et que M. Caventou a déjà décrit il y a quelques années. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à l'ébullition. Il fond de 115 à 116° . Ce tétrabromure réagit sur l'acétate d'argent en donnant un produit éthéré insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide.

M. Caventou ajoute qu'outre ce tétrabromure de crotonylène, il a obtenu des bromures liquides distillant aux points d'ébullition des bromures de propylène, de butylène et d'amylène.

M. GAUTIER fait connaître un composé de phosphore analogue à celui qu'il a décrit précédemment. Ce nouveau composé se produit par l'action de l'eau sur l'iodure de phosphore et se dépose par l'ébullition. Ce composé, que Thenard pensait être un hydrure de phosphore P^3H , renferme P^5H^3O . Chauffé à 160^0 avec de l'eau, il se décompose d'après l'équation :



La réaction qui donne naissance au composé P^5H^3O est représentée par l'équation :



Le corps P^5H^3O , dont la formule doit sans doute être triplée, est insoluble dans l'eau, quelquefois cristallin, jaune serin, peu oxydable. L'oxyde de cuivre l'attaque vers 200^0 .

La chaleur seule le dédouble en donnant un nouveau composé analogue :



L'acide chlorhydrique est sans action, les alcalis le décomposent en donnant de l'hydrogène, de l'hydrogène phosphoré, de l'acide hypophosphoreux et de l'acide phosphorique.

Il forme avec l'ammoniaque une combinaison peu stable.

MM. FRIEDEL et SILVA ont continué leurs recherches sur l'alcool dérivé de la pinacoline par hydrogénation. Cet alcool cristallise à une basse température et fond à $+4^0$. Il fournit par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iode et du phosphore un iodure $C^6H^{13}I$, bouillant à $140-144^0$.

Cet iodure est décomposé par l'ébullition avec l'eau et donne de l'acide iodhydrique et un hexylène dont le bromure cristallise en belles aiguilles. Le chlorure $C^6H^{13}Cl$ obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, à 100^0 , bout à $112-114^0$ et se décompose également par l'action de l'eau.

L'alcool lui-même, traité par le brome, donne un bromure d'hexylène entièrement semblable à celui que fournit l'hexylène dégagé de l'iodure ou du chlorure.

Ces faits rapprochant l'alcool pinacolique de l'hydrate d'amylène de M. Wurtz tendraient à prouver que cet hydrate est lui-même un alcool tertiaire. Néanmoins, l'alcool pinacolique a résisté à la

température de 250°, sans se dédoubler en hydrocarbure et eau, comme le fait l'hydrate d'amylène.

L'oxydation de l'alcool régénère la pinacoline, et celle de ce dernier corps donne un acide dont les auteurs poursuivent l'étude.

M. SILVA rend compte des résultats obtenus en faisant agir l'acétate d'argent sur le dérivé bibromé du diisopropyle.

En présence d'éther anhydre, à la température de 140—145° en tubes scellés, la réaction a lieu et donne naissance à du bromure d'argent et à un liquide un peu visqueux, distillant vers 200° et doué d'une agréable odeur d'éther acétique.

La faible quantité de ce produit qu'a obtenue M. Silva ne lui a pas permis d'en faire l'analyse, mais il suppose qu'il constitue le diacétate d'un glycol héxylénique. La saponification de cet éther fournit un liquide doué d'une odeur agréable, bouillant vers 185°, et dont l'analyse a conduit à la formule d'un oxyde d'hexylène, un isomère de la pinacoline. M. Silva fait remarquer qu'il a déjà obtenu un produit non saturé (1) qui paraît être le même oxyde d'hexylène en traitant par l'eau le dérivé chloré cristallin de M. Schorlemmer, $C_6H^{12}Cl^2$.

M. MAUMENÉ entretient la Société de la décomposition spontanée du tartre et de l'acétate de potasse; il attribue cette décomposition à l'action seule de l'eau.

M. SCHUTZENBERGER communique la suite de ses recherches sur les combinaisons moléculaires du brome avec les éthers et les alcools. L'éther acétique et l'alcool fournissent des composés liquides rouges, peu stables. La combinaison avec l'éther acétique paraît renfermer deux atomes de brome pour une molécule d'éther. Celle avec l'alcool contient probablement trois atomes pour deux molécules d'alcool. Le bromure d'éthylène possède aussi une faible tendance à se combiner avec le brome.

M. SCHUTZENBERGER fait connaître, en outre, un procédé de dosage volumétrique du cuivre par l'hydrosulfite de soude, qu'il a étudié avec M. CH. RISLER.

M. de CLERMONT fait connaître quelques faits relatifs à l'acide pyruvique.

M. L. PRUNIER a examiné les produits qui se forment lorsqu'on fait passer des vapeurs de pétrole à travers un tube chauffé au rouge. Les gaz de la réaction ont été dirigés dans du brome et

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 530.

ont fourni ainsi les bromures d'éthylène, de propylène, de butylène, d'amylène, qui ont été séparés par distillation fractionnée. Il s'est, en outre, formé un bromure solide, qui est le tétrabromure de crotonylène décrit autrefois par M. Caventou.

M. JUNGLEISCH communique un travail de M. Joulin sur les doubles décompositions salines; il fait ressortir les faits principaux signalés dans ce mémoire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action du brome sur l'acide bibromosuccinique : formation d'hydrure d'éthylène tétrabromé; par M. Edme BOURGOIN.

En faisant réagir le brome sur l'acide succinique en présence de l'eau, M. Kekulé a obtenu l'acide bibromosuccinique. Jusqu'ici les conditions dans lesquelles s'effectue cette réaction ont été assez mal définies. Ayant préparé ce corps en grande quantité, voici ce que j'ai observé:

Il faut se servir de tubes en verre vert très-épais et d'une grandeur telle que le mélange suivant occupe tout au plus le tiers de leur capacité:

Acide succinique pur.....	10 ^{gr} 91.
Brome pur.....	10 ^{cc} .
Eau.....	10 ^{cc} .

Au lieu de chauffer jusqu'à 180°, il est préférable de maintenir pendant une heure environ la température à 165—170°(1).

M. Kekulé recommande l'emploi de l'acide succinique impur du commerce, par la raison, dit-il, que la réaction s'effectue plus aisément qu'avec un produit pur. C'est une erreur; il y a avantage, sous tous les rapports, à se servir d'acide pur et bien cristallisé. Il faut également veiller à la pureté du brome, éviter notamment celui qui renferme de l'iode et des vapeurs nitreuses. L'opération est bien réussie quand l'acide cristallise dans les

(1) M. Jungfleisch a observé que la réaction peut avoir lieu vers 130° quand on opère dans des tubes placés *horizontalement*.

tubes au sein d'une eau mère sensiblement incolore. On réunit les produits de plusieurs tubes, on ajoute une quantité suffisante d'eau distillée pour dissoudre le tout à l'ébullition. Par le refroidissement, on obtient de l'acide bibromosuccinique parfaitement pur, comme l'indique le dosage acidimétrique suivant :

0,494 (SO³HO) exigeant pour la saturation. . . 351 div. de baryte.
0,211 de matière ont exigé..... 52,9

$$\text{Équivalent } \frac{351 \times 98 \times 0,211}{0,494 \times 52,9} = 276.$$

C'est cet acide qui a servi de point de départ dans les expériences suivantes.

En vue de préparer l'acide tribromosuccinique, j'ai chauffé dans des tubes scellés le mélange suivant :

Acide bibromosuccinique.... 19^{gr} 9.
Brome..... 3^{cc} 86.
Eau..... 5^{cc}.

La réaction n'est guère complète que vers la température de 200°; on obtient une masse cristalline surmontée d'un liquide aqueux, seulement coloré en jaune, et quelques gouttelettes oléagineuses qui occupent le fond du tube.

Ces cristaux purifiés, puis desséchés à 100°, ont été analysés; ils sont constitués par de l'acide bibromosuccinique contenant seulement des traces d'un composé bromé supérieur; en effet, on trouve pour l'équivalent 281, comme le montrent les dosages ci-après :

Matière 0,439 a exigé pour la saturation. . 108 div. de baryte.
— 0,574 — — — 141 —

Dans une autre série d'expériences, j'ai trouvé 286,5.

Ainsi, bien qu'il se dégage à l'ouverture des tubes de l'acide bromhydrique en abondance, il ne s'est pas formé d'acide tribromé en quantité notable, comme on aurait pu le croire tout d'abord. Mais d'où vient alors l'acide bromhydrique? L'examen attentif de tous les produits de la réaction m'a permis de résoudre cette question.

Le gaz renferme, indépendamment de l'acide bromhydrique, une quantité considérable d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Gaz (privé de HBr).....	192	} $C^2O^4=157.$
Après l'action de la potasse...	35	
— — du chlorure acide..	1,5	$C^2O^2= 33,5.$
Acide carbonique.....	82,4.	
Oxyde de carbone....	17,6.	

La formation de ces composés oxygénés est en rapport avec la production des gouttelettes oléagineuses qui prennent naissance simultanément.

On obtient des résultats plus nets quand on chauffe une molécule d'acide bibromosuccinique avec quatre molécules de brome.

Acide bibromosuccinique...	6,4
Brome.....	2 ^{cc} ,5.
Eau	10 ^{cc} .

On porte la température jusqu'à 190°. A l'ouverture des tubes on obtient, même après refroidissement complet, deux couches liquides superposées : l'une supérieure, aqueuse, très-acide ; l'autre inférieure, très-dense, insoluble dans l'eau. Il se dégage de l'acide carbonique, ne contenant que des traces d'acide bromhydrique et un peu d'oxyde de carbone :

Div. gaz.....	90,4	} $C^2O^4=86,9.$
Après l'action de la potasse ...	3,5	
— — du chlorure acide...	0,4	$C^2O^2= 3,1.$
Acide carbonique.....	96,55.	
Oxyde de carbone.....	3,45.	

Il est important de ne pas dépasser la température de 190°, car les produits de la réaction changent de nature à quelques degrés au-dessus. En effet, vers 200° du brome est mis en liberté ; vers 205°, le produit des tubes présente une teinte noire due à la production d'un peu de matière charbonneuse. D'après cela, on voit que l'acide bromhydrique formé en premier lieu à une température inférieure réagit sur les produits de la réaction, conformément sans doute à la méthode de réduction si complètement étudiée par M. Berthelot avec l'acide iodhydrique. Les gouttelettes huileuses tout d'abord formées disparaissent et le liquide aqueux renferme de l'acide acétique en abondance avec quelques produits empyreumatiques.

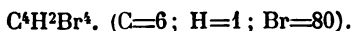
Quoi qu'il en soit, le produit important de la réaction à 190° est un liquide dense, aromatique, que j'ai étudié avec soin.

Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne d'abord des vapeurs contenant du brome libre ; le thermomètre monte rapide-

ment et se fixe à 206° : on obtient alors un liquide incolore, produit principal. Vers la fin de l'opération, la température s'élève jusqu'à 228° ; le brome apparaît de nouveau avec des vapeurs d'acide bromhydrique.

Le liquide qui distille à 206° est sensiblement pur. Il est incolore, d'une odeur forte, aromatique et agréable. La saveur chaude, sucrée, se rapproche quelque peu de celle du chloroforme. A quelques degrés au-dessus de zéro, il ne tarde pas à abandonner de beaux cristaux incolores et transparents.

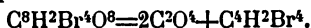
Ce corps répond à la formule de l'hydrure d'éthylène tétrabromé :



Voici son analyse :

Matière 0,909.	Brûlée avec le chromate de plomb.	{ Acide carbonique 0,212.
		{ Eau 0,049.
Matière 0,659.	Bromure d'argent.....	1,435.
	Carbone ... Trouvé 6,4. Théorie 6,93.	
	Hydrogène..... 0,6.....	0,58.
	Brome 92,65.....	92,49(1).

La formation de ce corps répond à la décomposition de l'acide tétrabromosuccinique :



L'eau mère qui surmonte l'hydrure d'éthylène tétrabromé donne, en effet, à l'évaporation un acide bromé qui paraît renfermer quatre équivalents de brome ; mais je n'ai pas encore obtenu ce corps à l'état de pureté. Je poursuis mes recherches dans cette direction.

Deux corps répondent à la formule $C^4H^2Br^4$:

1° Le bromure d'acétylène ($C^4H^2+Br^4$) ;

2° Le bibromure d'éthylène bibromé $C^4H^2Br^2Br^2$.

D'après M. Reboul, ce dernier distille vers 200° en se décomposant légèrement. Une étude comparative pourra seule démontrer s'il est isomérique ou identique avec le carbure bromé que j'ai obtenu.

Je ferai observer en terminant que la formation d'un corps à 4 équivalents de carbone sous l'influence du brome et de la chaleur aux dépens de l'acide succinique est analogue à la production de l'éthylène par suite de l'action du courant électrique sur le même

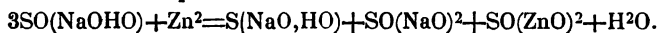
(1) Le léger excès de brome, ainsi que le petit déficit de carbone, tient à la présence dans l'échantillon analysé d'une très-petite quantité d'un corps plus bromé répondant sans doute à la formule C^4HBr^5 .

acide. Dans mon mémoire sur l'électrolyse de l'acide succinique, j'ai précisé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir ce dédoublement qui est ici le résultat d'une oxydation régulière, conformément à ce que j'ai appelé la réaction caractéristique de l'acide organique (1).

Dosage de l'oxygène libre ou dissous, au moyen d'une solution titrée d'hydrosulfite de soude ; par MM. P. SCHUTZENBERGER et Ch. RISLER.

Dans une note insérée au compte rendu de l'Académie (t. LXXV, p. 879), l'un de nous a fait connaître un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre ou dissous qu'il a étudié avec la collaboration de M. Gérardin. Bien que cette note ait été reproduite en partie dans le *Bulletin* de la Société (t. XXIII, p. 449), nous croyons devoir revenir sur ce sujet, afin de donner tous les détails de l'opération, que les limites étroites des comptes rendus n'ont pas permis de publier, et de fournir au lecteur les moyens d'utiliser le procédé. Nous avons du reste introduit depuis, dans le mode opératoire, des modifications qui permettent d'atteindre un grand degré de précision.

1. *Préparation du réactif* (hydrosulfite). — L'hydrosulfite de soude se forme d'après la réaction



Après la transformation le sulfite de zinc se sépare et cristallise tandis qu'il reste un mélange de sulfite de soude et d'hydrosulfite acide, avec un peu de sulfite de zinc. Cette solution absorbe l'oxygène avec une avidité comparable à celle du pyrogallate de soude et peut servir directement. On peut aussi employer ce que nous appellerons l'hydrosulfite saturé; on l'obtient en ajoutant à la solution précédente un excès de lait de chaux; on précipite par là le reste de l'oxyde de zinc, du sulfite de chaux et il reste en solution un sel de formule $\text{S}(\text{NaO})^3$ (hydrosulfite neutre). Ce sel absorbe l'oxygène gazeux avec beaucoup moins de rapidité que l'hydrosulfite acide; les liqueurs conservent donc plus longtemps leur titre, si on les conserve dans des flacons bien bouchés.

Le mieux est de préparer un hydrosulfite relativement fort et de l'étendre au degré voulu, de manière à former en une fois deux ou trois litres de réactif; les variations de titre dues à l'interven-

(1) Voir ce présent recueil. t. IX, p. 301, 1868.

tion de l'oxygène de l'air sont ainsi rendues moins sensibles. On remplit un flacon à gros goulot de 200 grammes avec des lames de zinc tordues afin de faire occuper au zinc toute la capacité du vase, tout en laissant au liquide une place suffisante; un flacon ainsi préparé peut servir un grand nombre de fois, pourvu que l'on ait soin de *bien décaper* le zinc à chaque nouvelle opération. On remplit avec du bisulfite à 10° de l'aréomètre Baumé; le bisulfite doit être bien saturé d'acide sulfureux, on bouche le goulot avec un bouchon en caoutchouc percé d'un trou pour laisser sortir l'air et enfin on ferme le petit orifice avec une baguette de verre. Au bout de 25 à 30 minutes, le réactif est terminé, si le zinc a été décapé; il ne reste plus qu'à étendre d'eau de manière à former deux litres environ, si l'on veut employer l'hydrosulfite acide. Pour l'hydrosulfite saturé, on verse le contenu du flacon dans une bouteille de 1 litre aux $\frac{2}{3}$ pleine d'un lait de chaux formé avec : eau 600 gr., chaux vive préalablement éteinte 30 gr.; on achève de remplir avec de l'eau onagite et on laisse déposer. Le liquide surnageant doit avoir une réaction légèrement alcaline; sinon, on y ajoute du lait de chaux; on le décante au siphon dans une bouteille de deux litres à moitié pleine d'eau.

2. *Fixation du titre de l'hydrosulfite.* — On apprécie la valeur en oxygène de l'hydrosulfite saturé ou non, au moyen d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre qui est réduit d'abord à l'état d'oxydure de cuivre, puis de cuivre métallique, par un excès de réducteur. A priori, on est fondé à admettre que l'oxydation de l'hydrosulfite suit la même voie, que cette oxydation se fasse par l'oxygène libre ou par la réduction de Cu^2O^2 en Cu^2O . L'expérience a prouvé qu'il n'en était rien. Une solution de sulfate de cuivre ammoniacale contenant 4,46 sulfate de cuivre pur et cristallisé cède, pour 10°, 1° d'oxygène en subissant le premier degré de réduction annoncée par la décoloration complète. En admettant que l'oxydation par l'oxygène libre est représentée par la même équation que celle par le sel de cuivre, on trouve, en appliquant le procédé de dosage indiqué dans le *Bulletin* pour l'eau de la fontaine du laboratoire de la Sorbonne, 4,85 et 4,9° par litre. Or, la détermination directe au moyen de la pompe à mercure conduit exactement dans trois déterminations concordantes au nombre 9,7° par litre, c'est-à-dire au double. Nous savons que l'hydrosulfite acide en absorbant l'oxygène libre

se change en bisulfite $S(\text{NaOH}) + \text{O} = \text{SO}(\text{NaO})(\text{HO})$, de même l'hydrosulfite neutre se convertit en sulfite $S(\text{NaO})^2 + \text{O} = \text{SO}(\text{NaO})^2$; ainsi un atome d'oxygène est utilisé par une molécule d'hydrosulfite; il faut donc de toute nécessité, pour expliquer les résultats précédents, que dans l'oxydation au moyen du sulfate de cuivre ammoniacal l'atome d'oxygène utilise deux molécules d'hydrosulfite. Peut-être se forme-t-il un acide de la série thionique que nous nous proposons de rechercher :



Quoi qu'il en soit, pour avoir une solution cuivrique correspondant dans la pratique à 1^{cc} oxygène pour 10^{cc}, il faut dissoudre par litre 2^{gr},23 et non 4,46 de sulfate cristallisé, et ajouter un excès d'ammoniaque, ou si l'on se sert de la liqueur à 4,46 il faut ne pas oublier que 10^{cc} = 2^{cc} oxygène, comme cela est arrivé à M. Gérardin, dont les nombres publiés dans les comptes rendus t. LXXV, p. 1713, doivent tous, sauf le premier, être multipliés par 2.

Le titrage peut se faire à l'air libre dans un petit vase à précipiter, en employant 20^{cc} de la solution à 4,46, ou à 2,23 gr. Le bec de la burette de Mohr, que l'on choisit très-allongé, plongeant dans le liquide, on laisse couler assez rapidement en remuant avec une baguette. On s'arrête au moment où le liquide est décoloré et paraît jaune *très-clair*. On commet nécessairement ainsi une erreur en plus due à l'intervention de l'oxygène de l'air. On évite cet inconvénient en titrant dans un flacon fermé et dans un courant d'hydrogène ou de gaz de l'éclairage purgé d'oxygène par son passage à travers une colonne remplie de ponce imbibée d'hydrosulfite concentré ou de pyrogallate de soude. La comparaison des deux modes opératoires a démontré qu'en procédant à l'air libre on commet une erreur en plus d'environ 0,5^{cc} pour 20 d'hydrosulfite employé, si l'opération est conduite rapidement. On ne gagne pas grand' chose à recouvrir le sulfate de cuivre ammoniacal, d'une couche d'un liquide tel que les huiles de houille ou l'huile; l'oxygène passe à travers ces liquides avec une rapidité bien plus grande que nous ne le pensions d'abord. L'erreur en plus tend à abaisser la quantité d'oxygène trouvée. La solution d'hydrosulfite sera dans de bonnes conditions si 20^{cc} de solution cuivreuse à 2^{cc} oxygène pour 10^{cc} emploient 20 à 30 d'hydrosulfite. Le titre étant établi, on procède immédiatement au dosage de l'oxygène. La pointe al-

longée de la burette de Mohr doit plonger au fond du vase contenant 1 litre d'eau ; le liquide étant coloré légèrement avec du bleu Coupier, on laisse couler le réducteur en remuant, de bas en haut, le liquide avec un agitateur à palettes qui mélange les couches internes sans toucher à la couche superficielle. On arrête dès que la décoloration est faite. Ce point peut être saisi à 0,5^{oo} près au moins. Le dosage de l'oxygène de l'eau ne pourrait s'effectuer dans une atmosphère d'un gaz non oxygéné, la diffusion fait en effet perdre assez rapidement une quantité notable d'oxygène. Ainsi, l'eau qui donnait 9. 7 par litre à la pompe à mercure et par l'hydrosulfite employé comme ci-dessus, ne fournissait plus que 8.4 environ, le titrage se faisant dans un flacon rempli d'une atmosphère d'hydrogène, et en opérant sur 100^{oo} d'eau seulement ; cependant, au moment d'introduire l'eau dans le vase plein d'hydrogène, nous avons eu soin d'arrêter le courant de gaz pour éviter l'entraînement.

On peut cependant tourner cette difficulté en introduisant dans un flacon rempli de gaz hydrogène : 1^o un excès mesuré d'hydrosulfite ; 2^o l'eau que l'on fait couler dans l'hydrosulfite, et en titrant l'excès d'hydrosulfite, au moyen d'une solution de carmin d'indigo, dont on connaît la valeur par rapport au sulfate de cuivre ammoniacal. Ces opérations peuvent se faire sans inconvénient dans un appareil à travers lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène purgé d'oxygène. Les résultats obtenus par cette méthode sont très-rapprochés de ceux que donne le procédé à l'air libre. Nous nous servons à cet effet d'un flacon à trois tubulures. La tubulure du milieu porte un bouchon en caoutchouc percé de deux orifices dans lesquels sont engagées les extrémités de deux burettes Mohr : l'une des tubulures latérales porte un entonnoir à robinet, dont la douille plonge presque au fond du flacon servant à l'introduction de l'eau, et le tube abducteur du gaz ; la seconde tubulure latérale sert à l'arrivée du gaz. On peut ainsi introduire dans le flacon, sans laisser pénétrer la moindre parcelle d'oxygène, les corps qui doivent réagir les uns sur les autres. L'eau en se mélangeant à un excès d'hydrosulfite est immédiatement dépouillée d'oxygène, et la diffusion est annulée. Le carmin d'indigo passe au jaune clair sous l'influence d'un excès d'hydrosulfite, et revient au bleu sous l'influence de l'oxygène libre ; entre le jaune et le bleu, on passe par le rouge orangé, le rouge, le rouge violacé. Il est donc très-facile

d'arriver à une détermination rigoureuse, d'autant plus que, vu son fort pouvoir colorant, on peut employer des solutions qui valent la moitié environ de leur volume d'hydrosulfite.

Comme contrôle de la méthode, nous transcrivons ici un certain nombre d'analyses faites avec l'eau de la fontaine du laboratoire de la Sorbonne.

Dosage de l'oxygène par la pompe à mercure.

1^o Eau employée 200^{cc} ; gaz recueilli 7^{cc}.

Acide carbonique 0^{cc},5 ; oxygène 2^{cc},0 ; azote 4^{cc},5 ; température 10° ; pression 760 (31 janvier, matin).

2^o Eau employée 200^{cc} ; gaz recueilli 7^{cc}.

Acide carbonique 0^{cc},5 ; oxygène 2^{cc},0 ; azote 4^{cc},5 ; température 10°,5 ; pression 760 (31 janvier soir).

3^o Eau employée 250^{cc} ; gaz obtenu 8^{cc},7.

Acide carbonique 0^{cc},9 ; oxygène 2^{cc},6 ; azote 5^{cc},2 ; température 12° ; pression 751 (3 février matin).

Ces résultats conduisent à oxygène par litre 9,6 ; 9,6 ; 9,8.

Dosage de la même eau à l'hydrosulfite, 9,6. 9,6. 9,8. 9,8.

Le titrage de l'hydrosulfite avec le sulfate de cuivre ammoniacal peut facilement être transformé en un procédé de dosage volumétrique du cuivre, en opérant dans l'hydrogène ou le gaz purgé d'air et en déterminant les volumes du même hydrosulfite nécessaires pour décolorer un volume connu de solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal et de la solution cuivreuse à doser rendue ammoniacale.

Pour éviter toute erreur due à l'oxygène dissous, nous faisons, M. Risler et moi, préalablement bouillir le liquide cuivrique, puis nous laissons refroidir dans le courant de gaz, après avoir ajouté assez de carbonate d'ammoniaque solide pour redissoudre tout le cuivre.

Dosages. Trouvé 0^{gr}.10253. Calculé 0^{gr}.10166.

Les rapports sont donc de 100 à 100,8.

Sur la statique des dissolutions salines; par M. BERTHELOT.

« 1. — Les sels dissous réagissent les uns sur les autres, de telle façon que les acides forts s'emparent des bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles : cette opinion, à laquelle la plupart des chimistes sont arrivés, sur la foi de considérations géné-

rales plutôt que par des preuves positives, peut être démontrée à l'aide du thermomètre. Le carbonate de potasse, par exemple, décompose le sulfate d'ammoniaque en dissolution, et le transforme complètement, ou à peu près, en sulfate de potasse : transformation qui se traduit par une absorption de 3,200 calories (1). De même les borates, cyanures, phénates alcalins, mis en présence du chlorhydrate ou du sulfate d'ammoniaque, se transforment en chlorure de potassium et sulfate de potasse, etc. De même encore l'acétate de soude, en présence des sulfates, chlorures, azotates de peroxyde de fer, de zinc, de cuivre, se change en sulfate, chlorure, azotate de soude (2), changement qui est attesté par mes expériences thermiques.

« 2. — Tâchons d'expliquer ces résultats, en montrant la nécessité. Ils découlent, ce me semble, de cette proposition générale : *Le sel dont la formation dégage le plus de chaleur est celui qui prend naissance dans les dissolutions, toutes les fois que les sels aux dépens desquels il peut se former sont à l'état de décomposition partielle dans la liqueur.*

« L'ensemble des réactions déterminées par cette première formation ne répond pas d'ailleurs d'une manière nécessaire à un dégagement thermique maximum ; il peut même absorber de la chaleur.

« 3. — C'est donc la stabilité des sels en présence de l'eau qu'il s'agit de définir. On peut souvent la mesurer par l'étude thermique des changements opérés pendant la dissolution et la dilution, procédé qui s'applique surtout au cas où les changements s'opèrent rapidement et dans des liqueurs concentrées. Par exemple, le carbonate d'ammoniaque et les autres sels ammoniacaux formés par des acides faibles (3) éprouvent, en présence de l'eau, une certaine décomposition, croissant avec la proportion du dissolvant. Le carbonate d'ammoniaque, en particulier, peut être regardé comme décomposé aux deux tiers, en présence de $110\text{H}^2\text{O}^2$, et aux sept huitièmes, en présence d'un poids d'eau décuple (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1006).

« Quant aux sels ammoniacaux formés par des acides forts, leur décomposition est trop faible pour être sensible au thermo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1051.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1474 ; LXXIV, p. 122.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 864 et 867.

mètre ; mais on la manifeste par d'autres épreuves. On sait en effet que les dissolutions des sulfate, chlorhydrate, azotate d'ammoniaque offrent une légère réaction acide, indice d'une décomposition commencée sous l'influence de l'eau ; mais elle ne s'élève pas un à deux dix-millièmes du poids du sel.

« On peut la rendre plus nette en séparant l'ammoniaque par distillation. En opérant sur 10 grammes de sel dissous dans 250 centimètres cubes d'eau, et en recueillant l'eau qui distille jusqu'à réduction à moitié, les essais alcalimétriques de la liqueur distillée, qui est alcaline, et de la portion fixe, qui est acide, permettent de mesurer la décomposition ; en même temps les deux essais se contrôlent l'un l'autre, dans la limite d'erreur que comportent des mesures aussi délicates. J'ai trouvé que la décomposition s'élève dans ces circonstances :

Pour le chlorhydrate.....	à un millième ;
Pour l'azotate.....	à deux millièmes environ ;
Pour le sulfate.....	à cinq millièmes.

Elle est bien plus notable pour le benzoate et pour les sels organiques analogues, comme je l'ai vérifié.

« A la vérité, ces chiffres s'appliquent à une température de 100 degrés ; mais la réaction acide des sels ammoniacaux ne permet guère de douter que la décomposition n'ait déjà lieu à la température ordinaire.

« 4. — Ces faits établis, mettons le sulfate (ou l'azotate, ou le chlorhydrate) d'ammoniaque en présence de l'eau et d'un carbonate alcalin. Quelques dix-millièmes du premier sel se trouvent décomposés par l'eau seule en acide sulfurique libre et ammoniaque, tenus en équilibre par l'action antagoniste de l'eau et du sel neutre ; mais l'addition du carbonate de potasse trouble cet équilibre, l'acide sulfurique libre ne pouvant subsister en sa présence, parce que la formation du sulfate de potasse dégage plus de chaleur que celle du carbonate. Aussi le dernier sel est-il décomposé complètement par l'acide sulfurique libre équivalent, même dans les solutions étendues, comme le prouvent les phénomènes thermiques (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 480).

« Cependant l'équilibre entre l'eau, le sulfate d'ammoniaque et les composants de ce sel régénère aussitôt une nouvelle dose d'acide sulfurique libre, qui se change encore en sulfate de potasse aux dépens du carbonate, et ainsi de suite jusqu'à transformation complète ou à peu près. L'ammoniaque mise en liberté simulta-

nément n'empêche pas le jeu de ces transformations, parce qu'elle forme elle-même avec l'acide carbonique du carbonate d'ammoniaque, ou plus exactement un système en équilibre renfermant les deux carbonates d'ammoniaque normaux, de l'eau et de l'ammoniaque libre (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1006) ; l'action de cette dernière est affaiblie à la fois par sa moindre proportion et par l'action antagoniste du bicarbonate.

« Il résulte de ces faits et de ces raisonnements que le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de potasse, mis en présence de l'eau, doivent se changer presque entièrement en sulfate de potasse et carbonate d'ammoniaque : conclusion confirmée par les expériences thermiques.

« 5. — Un mécanisme semblable explique les doubles décompositions des sels métalliques. Par exemple, le thermomètre indique que les sulfate et azotate ferriques (1), mis en présence de l'eau et de l'acétate de soude, se changent à peu près complètement en sulfate de soude et azotate de soude. Cette réaction est une conséquence de l'état de décomposition partielle des sels ferriques dissous (2) : de là résulte une certaine proportion d'acide sulfurique ou azotique libre, laquelle déplace complètement l'acide acétique équivalent dans l'acétate de soude dissous (3), conformément au résultat obtenu par des essais directs ; on rentre ainsi dans la même chaîne de réactions que pour les sels ammoniacaux, laquelle aboutit de même à une double décomposition à peu près totale.

« De même pour les sulfates, chlorures, azotates de zinc, de cuivre, et pour l'azotate de plomb, en présence des acétates alcalins ; mais il est inutile d'insister.

« 6. — Tous ces déplacements sont la conséquence de la formation du sel qui dégage le plus de chaleur entre tous ceux dont la production est possible. Cette même formation règle, comme je l'ai montré (4), les actions des acides sur les sels dans leurs dissolutions. Si le sel qui dégage le plus de chaleur est stable en présence de l'eau, sa formation est complète, comme il arrive dans la réaction des acides chlorhydrique et azotique sur les carbonates

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 122.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 51.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 436 et 483.

(4) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 435, 480, 538, 583.

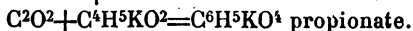
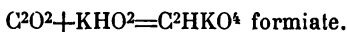
ou sur les acétates ; mais s'il éprouve une décomposition partielle sous l'influence de l'eau, ce qui est le cas des bisulfates, sa formation est limitée, et elle a lieu précisément dans la proportion réglée par la stabilité du sel. La décomposition des sulfates neutres par les acides chlorhydrique et azotique peut être ainsi constatée, expliquée et même calculée dans ses proportions relatives.

« 7. — C'est donc là une règle générale, applicable aux solutions salines ; elle fournit de nouvelles vérifications d'un principe de thermochimie que j'ai énoncé il y a quelques années (*Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 103), lequel conduit à la conséquence suivante :

« Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

Sur la production de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone; par M. BERTHELOT.

Les alcalis absorbent l'oxyde de carbone, avec production d'acide formique. Remplace-t-on l'eau par les alcools dans la dissolution des bases alcalines, il semble que l'on devrait obtenir des acides gras, formés par l'addition des éléments de l'alcool mis en œuvre avec ceux de l'oxyde de carbone :



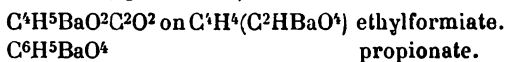
J'ai reconnu que cette réaction a lieu, en effet, mais sur une petite quantité d'oxyde de carbone seulement, la majeure partie se changeant en formiate (*Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 304, 1860; *Annales de chimie et de physique*, 3^e s., t. LXI, p. 465, 1861). M. Hagemann a reproduit récemment la même observation (*Deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin*, IV, 877; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVII, p. 165, 1872). Je n'aurais pas cru utile de revenir sur ce sujet, si le mécanisme véritable de la transformation ne méritait une attention spéciale.

J'avais d'abord attribué la production prédominante du formiate alcalin à la présence de l'eau dans l'alcoolate alcalin. Cependant, l'absorption de l'oxyde de carbone, beaucoup plus rapide en pré-

sence de l'alcool qu'en présence de l'eau, indique quelque chose de spécial.

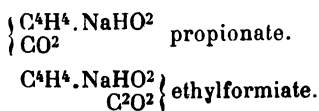
J'ai été confirmé dans cette opinion par ce fait que l'alcoolate de soude, préparé au moyen du sodium et de l'alcool absolu, absorbe également l'oxyde de carbone : la liqueur, étendue d'eau, fournit du formiate comme produit principal. Cependant l'absence de l'eau nécessaire à sa constitution indique qu'il ne saurait préexister.

Pour acquérir une certitude plus grande à cet égard en excluant tout doute possible relativement à l'intervention de l'humidité atmosphérique, ou de la présence d'une trace d'eau dans l'alcool employé, au moment de la formation de l'alcoolate alcalin, j'ai reproduit l'expérience avec l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool, $C^4H^5BaO^2$; cette dissolution exclut d'une façon absolue l'intervention de l'eau, parce que la moindre trace d'eau précipite aussitôt une quantité équivalente d'hydrate de baryte : j'ai décrit ces réactions et cet alcoolate dans le présent recueil (t. VIII, p. 390). Or, l'alcoolate de baryte dissous dans l'alcool absorbe lentement l'oxyde de carbone à la température ordinaire : il donne ainsi naissance à un composé soluble dans l'alcool absolu, l'éthylformiate de baryte isomérique avec le propionate (*Bulletin de la Soc. ch. de Paris*, t. V, p. 1, 1865) :



J'ai signalé ce composé, type d'une nouvelle classe d'acides éthérés, isomériques avec les acides gras, et j'ai montré qu'il se décompose aussitôt sous l'influence de l'eau en formiate alcalin et alcool.

Cette formation de l'éthylformiate de baryte et des éthylformiates alcalins en général est la clef de la réaction. Elle est d'ailleurs simultanée avec la production d'une petite quantité de propionate isomérique. En un mot les deux corps isomères se produisent simultanément, quoique en proportion très-inégale, suivant que l'oxyde de carbone se porte de préférence sur les éléments éthyliques ou sur les éléments aqueux contenus dans l'alcoolate alcalin générateur :



ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la production du furfurol par l'action de la vapeur surchauffée sur le bois ; par M. J. Grev. WILLIAMS(1).

Les produits de cette action ont été obtenus par M. G. Fry, en opérant sur 50 kilogr. de bois, chauffés dans des cylindres de fer avec 450 kilogr. d'eau sous pression pendant quatre heures. Le liquide produit est acide; soumis à la distillation, il fournit de l'alcool méthylique et une huile ayant l'odeur du furfurol et celle de la térébenthine, bouillant de 163 à 216° et se séparant dans un mélange réfrigérant en deux couches. La couche supérieure est incolore et a pour densité 0,8855 à 11°, sensiblement celle de l'essence térébenthine; analysée après rectification sur du sodium, elle a fourni des nombres intermédiaires entre ceux qu'exigent l'essence térébenthine et le cymène. La couche inférieure, de 1,0784 de densité, fut rectifiée et traitée par la potasse qui donna une croûte cristalline; celle-ci possède la composition du pyromucate de potassium $C^3H^3O^3K$ qui, comme on sait, se produit par l'action de la potasse sur le furfurol (aldéhyde pyromucique). La présence de ce dernier dans le produit brut a encore été confirmée par la transformation en furfuramide. L'huile brute fournit ainsi 39,3 % de furfuramide, ce qui correspond à 43,3 % de furfurol.

M. Hugo Muller de son côté (2) a également obtenu du furfurol en chauffant du bois à 180° avec de l'eau.

Sur les produits de réduction des dérivés acétonitrés ; par M. F. HOBRECKER(3).

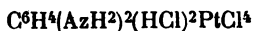
L'étain et l'acide chlorhydrique réagissent vivement sur le nitracetamidobenzol. La solution, privée d'étain par l'hydrogène

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 231.

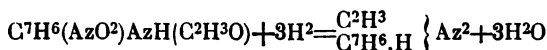
(2) *Idem.* p. 247. — On devrait également rencontrer parmi les produits de la réaction de la pyrocatechine, dont la formation dans ces circonstances a été démontrée par M. Hoppe-Seyler.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 920. — 1872, n. 17.

sulfuré, fournit par l'évaporation de longues aiguilles de chlorhydrate de diamidobenzine fusible à 140° et dont on a analysé le chloroplatinate :



Ethényle-diamidotoluène. Si l'on réduit de même le nitracétamidoluène, on obtient un chlorhydrate très-soluble dans l'eau et qui s'obtient en cristaux mamelonnés lorsqu'on emploie un acide chlorhydrique très-concentré. Le chlorhydrate est très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La soude sépare de la solution de ce sel la base libre sous la forme d'une masse cristallisable en tables rhombiques, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 203° et volatiles au-dessus de 360°. Cette base renferme $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az}^2$; le chloroplatinate est cristallisable. La formation de cette base s'explique par l'équation :



Ethényle-diamidoxylène $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^2$. Le nitracétamidoxylène donne de même un chlorhydrate cristallisable en aiguilles concentriques. La base libre n'a pas pu être obtenue cristallisée. Elle bout bien au delà du point d'ébullition du mercure et se prend par le refroidissement en une masse résineuse cassante, insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels cristallisent bien, notamment le nitrate. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles :



Ethényle-diamidoxylénuréthane $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$. Ce corps se forme par l'action de l'éther chloroxycarbonique sur la base précédente. Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles soyeuses, fusibles dans l'eau bouillante.

Ethényle-triamidobenzine. Pour préparer ce corps, on a transformé la diamidobenzine (phénylène-diamine) en dérivé acétylique nitré, qu'on a ensuite réduit. Il se forme, il est vrai, plusieurs dérivés nitrés difficiles à séparer, mais leurs produits de réduction s'isolent facilement les uns des autres par cristallisation. Le produit le moins soluble est l'éthényle-triamidobenzine $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3$, cristallisable dans l'eau bouillante et dans l'alcool en longues aiguilles incolores. Son chlorhydrate en fines aiguilles est très-soluble. Le nitrate est en larges aiguilles un peu moins solubles.

Les eaux mères de l'éthényl-triamidobenzine fournissent de très-petits cristaux qui sont peut-être de la tétramidobenzine.

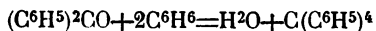
Sur la sulfobenzophénone et sur un produit de distillation du benzoate de baryum ; par M. Arno BEHR(1).

Le sulfobenzophénone $C^6H^5-CS-C^6H^5$ s'obtient facilement par l'action du sulfhydrate de potassium alcoolique sur le chlorure de benzophénone brut. La réaction est énergique ; on lave à l'eau les produits qui se séparent, pour leur enlever les matières minérales, y compris le soufre qui se dissout dans l'excès de sulfhydrate, puis on les traite par l'alcool bouillant qui dissout des produits oléagineux secondaires et laisse une poudre jaune-rougeâtre. Celle-ci se dissout dans le sulfure de carbone et se dépose en gros cristaux prismatiques, qui paraissent être clinorhombiques. L'acide acétique dissout la sulfobenzophénone à l'ébullition et la laisse déposer en fines aiguilles blanches.

Les agents oxydants transforment la sulfobenzophénone en benzophénone. Chauffée au delà de son point de fusion, elle devient bleue, puis verte, en perdant de l'hydrogène sulfuré. A la distillation, il passe une huile fétide jaune et un résidu cristallisable, qui paraît être du tétraphényléthylène.

MM. Kekulé et Franchimont ont observé la formation d'un hydrocarbure fusible à 145° et d'anthraquinone dans la préparation de la benzophénone ; l'auteur ajoute à ce fait la production d'anthracène.

Dans la distillation du benzoate de baryum, on obtient un hydrocarbure qui paraît identique à celui signalé par MM. Kekulé et Franchimont ; l'auteur en a obtenu 10 gr. en partant de 500 gr. d'acide benzoïque. Il reste, après la distillation de la benzophénone, en même temps qu'un corps fusible à $83-85^\circ$, beaucoup plus soluble dans l'alcool. La composition de l'hydrocarbure se rapproche beaucoup de celle du tétraphénylméthane $C^{25}H^{20}$. Ce corps paraît résulter de la réaction de la benzine sur la benzophénone, au moment de leur formation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, 970. — 1872, n° 18.

Action de l'oxygène actif sur l'acide pyrogallique ; par M. H. STRUVE(1).

L'acide pyrogallique, qui en présence des alcalis s'oxyde si rapidement en se colorant en brun, éprouve une oxydation lente en présence de certaines substances, notamment la gomme arabique, et fournit alors des cristaux jaunes.

Si l'on ajoute de l'acide pyrogallique à une solution de gomme, il s'y dissout ; la solution se colore en jaune et laisse déposer après quelques heures des aiguilles cristallines. Celles-ci sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans le chloroforme. Les alcalis caustiques ou carbonatés, ainsi que l'ammoniaque, colorent ce corps en bleu foncé ; cette coloration fait place peu à peu à une teinte verdâtre, puis au jaune foncé. Il suffit des traces du composé précédent pour produire ces colorations ; mais s'il renferme encore des traces d'acide pyrogallique ou de ses produits de décomposition, on n'observe pas la coloration bleue par l'addition d'ammoniaque, mais seulement une coloration brunâtre.

L'auteur pense que la combinaison décrite ici est identique avec la purpurogalline de M. A. Girard. Il a également examiné l'action de l'essence de térébenthine ozonée sur l'acide pyrogallique ; il y a encore ici oxydation, contrairement à ce qu'avait trouvé Schœnbein, et il se forme de la purpurogalline, qui se dissout dans l'essence, ainsi que plusieurs autres produits. Ses expériences contredisent encore plusieurs autres assertions de Schœnbein, notamment que l'eau oxygénée peut exister en présence d'acide pyrogallique, et qu'il s'en forme pendant l'oxydation de cet acide en présence d'un alcali. Nous devons, pour le détail de toutes ces expériences, renvoyer au mémoire très-circonstancié de l'auteur.

Sur un nouvel isomère de l'anthracène ; par M. Ernest SCHMIDT(2).

L'isomère que décrit l'auteur est différent de celui qu'a fait connaître récemment M. Graebe. Il se produit dans des circonstances toutes particulières. Lorsqu'on traite l'anthracène mononitré rouge

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 160. — 1872, n° 7.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 930. — 1872, n° 17.

par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une substance grise qu'on obtient pure par deux cristallisations dans l'alcool ou dans la benzine. Elle se forme aussi en petite quantité par la sublimation de l'anthracène mononitré. Cette substance, que l'auteur pensait d'abord être un dérivé azoïque, a pour composition $C^{14}H^{10}$.

Cet hydrocarbure cristallise en lames nacrées à fluorescence d'un bleu violet, comme sa solution alcoolique. Il fond à 247° (l'anthracène à 213° et l'isomère de Graebe à 105°). Il est presque insoluble dans l'alcool froid, mais se dissout aisément dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il forme avec l'acide picrique une combinaison qui se sépare de la benzine en longues aiguilles d'un jaune rougeâtre. L'acide nitrique ne l'attaque qu'à l'état concentré. L'acide sulfurique ne s'y combine que bien au delà de 100° .

L'anthracène mononitré a été obtenu par la méthode de Bolley (action de l'acide nitrique sur la solution alcoolique de l'anthracène); le rendement n'a été que de 8 à 12 %, au lieu de 80. Aucun autre dérivé nitré aromatique ne présente cette particularité de fournir l'hydrocarbure primitif par simple sublimation ou par réduction.

Dans la nitration de l'anthracène en solution alcoolique, on obtient un autre corps cristallin blanc, soluble dans la benzine et cristallisable en belles aiguilles ayant pour composition $C^{14}H^9AzO^3$. L'auteur s'occupe de l'étude de cet isomère nitré et de ses produits de réduction. L'anthracène nitré rouge donne par réduction, outre l'anthracène isomérique, de l'amido-anthracène qui se transforme à l'air en corps brun insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et sublimable en fines aiguilles brunes.

Sur un nouvel hydrocarbure $C^{14}H^{10}$ retiré du goudron de houille;
par MM. E. OSTERMAYER et R. FITTIG(1).

M. Fittig avait fait connaître à la réunion des naturalistes allemands, tenue à Leipzig, un hydrocarbure nouveau, fusible à 98° , qu'il regardait comme de la phénylnaphtaline. Aujourd'hui MM. Ostermayer et Fittig reconnaissent que cet hydrocarbure est un isomère de l'anthracène, le même que celui que vient de décrire M. Graebe et qui avait été obtenu par M. Glaser, et ils en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 933. — 1872, n° 17.

réclament la priorité en termes peu courtois qui ont motivé deux réponses de ces derniers savants, dont l'honorabilité scientifique est bien établie(1). Nous n'entrerons pas dans cette controverse et nous nous contenterons d'indiquer les résultats obtenus.

L'hydrocarbure en question a été retiré d'une portion liquide de goudron, bouillant au delà de 300°, par distillations fractionnées, refroidissement des portions intermédiaires, expression de la partie solidifiée et recristallisation dans l'alcool. Il fondait à 97-99°, distillait bien au delà de 300°. Il donne une combinaison picrique cristallisée en petites aiguilles rouges.

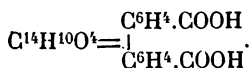
La solution éthérée, traitée par le brome, donne un bromure d'addition $C^{14}H^{10}Br^2$ en prismes quadrangulaires incolores. Le brome est facilement éliminé par l'action de la potasse.

Le nouvel hydrocarbure est vivement attaqué par un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique ; il se transforme, avec dégagement d'acide carbonique, en une masse orange qui cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique étendu en longues aiguilles oranges, groupées en faisceaux. Ce produit est la quinone $C^{14}H^8O^2$, isomérique avec l'antraquinone, fusible à 198° et sublimable en belles lamelles.

L'acide sulfurique concentré dissout cette quinone avec une coloration verte. L'acide sulfureux aqueux la transforme à chaud en une hydroquinone incolore, cristallisée en aiguilles brillantes, extrêmement altérables à l'air.

La poudre de zinc réduit plus difficilement cette quinone que l'antraquinone, en reproduisant l'hydrocarbure primitif.

Tandis que l'antraquinone résiste à l'action oxydante de l'acide chromique, la nouvelle quinone s'oxyde facilement davantage et fournit un acide bibasique



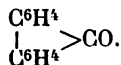
qui est l'acide dicarboné du diphenyle ; les auteurs le nomment *acide diphenique*.

Cet acide cristallise par le refroidissement lent de la solution en prismes orthorhombiques transparents et bien développés. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 226° et se sublime

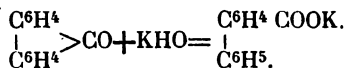
1) *Idem*, t. v, p. 968 et 982. — 1872, n° 18.

en longues aiguilles transparentes. Il forme des sels bien cristallisés qui seront décrits ultérieurement.

L'acide diphénique fournit, par la distillation avec un excès de chaux, un produit qui se concrète dans le récipient et qu'on débarrasse d'un corps rouge qui l'accompagne, par cristallisation dans l'alcool. Il forme de grandes tables translucides ou, s'il cristallise dans l'alcool faible, de longues aiguilles. Il fond à 83°5-84° et distille au delà de 300°. C'est de la *diphénylène-acétone*.



Cette acétone est transformée par la potasse en *acide diphénylmonocarbonique*, d'après l'équation :



Le sel potassique de cet acide est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, mais il cristallise mal. Il fond à 102-103°.

Les auteurs pensent que c'est à ce nouvel isomère que doit être attribuée la formule de structure donnée par M. Graebe à l'anthracène, et qui montre immédiatement les relations que présente le nouvel hydrocarbure avec le diphényle (1).

Sur les *nitronaphtalines*; par M. A. de AGUIAR(2).

La dinitronaphtaline α , complètement débarrassée de matières résineuses, fond à 216°, ainsi qu'il résulte d'une centaine de déterminations. Ce corps a été soumis à l'action de l'acide nitrique fumant et chaud (15 grammes du premier et 200 à 250 grammes d'acide). Après six heures d'ébullition, il s'était formé deux espèces de cristaux : les plus nombreux en larges lamelles dentelées, les autres plus petits et transparents. Par le refroidissement, il se déposa des aiguilles ressemblant aux premiers cristaux, des prismes à quatre faces, et enfin de plus petits cristaux à faces convexes et groupés en croix. Après huit heures d'ébullition, on obtint par un refroidissement lent de larges lames transparentes

(1) Ce point de vue ne sera réellement justifié, comme l'a fait remarquer M. Graebe, dans la réponse citée plus haut, que lorsqu'il sera définitivement établi que l'acide résultant de l'oxydation de la quinone est bien de l'acide diphényl-dicarbonique.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 897. — 1872, n° 17.

et des cristaux plumeux blancs. Ces cristaux furent décantés et essorés sur une plaque poreuse. Le liquide acide fut précipité par l'eau et le liquide filtré évaporé à sec. On obtint ainsi 11 grammes de cristaux, 1 gramme de précipité et 6 grammes de résidu soluble dans l'eau.

Le précipité et les cristaux furent redissous ensemble dans l'acide acétique bouillant; les cristaux déposés par le refroidissement furent repris par l'alcool bouillant qui en dissout environ la moitié et dépose par le refroidissement de la trinitronaphtaline α fusible à 122° et déjà décrite. La portion insoluble dans l'alcool bouillant est de la tétranitronaphtaline. La portion restée dissoute dans l'alcool après refroidissement est le même produit que celui contenu dans le résidu de l'évaporation de la solution nitrique, résidu que l'on dissout dans l'alcool pour l'ajouter à l'autre solution alcoolique.

On évapore cette solution au bain-marie, et on fait cristalliser le résidu dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable et bouillant. Il se dépose par le refroidissement de beaux cristaux blancs, fusibles à 212° , solubles dans l'eau; ce corps se sublime en cristaux plumeux; chauffé brusquement, il détone. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, très-peu dans le chloroforme bouillant; l'acide acétique en dissout 7,5 % à 26° . Sa composition est celle de l'acide *nitrophtalique* $C^6H^3(AzO^2)(COOH)^2$. Ses cristaux appartiennent au type clinorhombique; les éléments en ont été déterminés par M. Costa. Ces déterminations diffèrent de celles de M. Marignac; cependant l'examen de cet acide a montré qu'il est le même que celui étudié par Laurent et par M. Marignac.

Le *nitrophtalate de baryum* forme un précipité cristallin anhydre, légèrement jaunâtre, apparaissant sous le microscope en lamelles brillantes.

La formation de cet acide par la dinitronaphtaline permet de penser que cette dernière renferme un des groupes AzO^2 dans la chaîne principale (benzène), et l'autre dans la chaîne latérale.

La dinitronaphtaline α , traitée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, fournit une trinitronaphtaline fusible après plusieurs cristallisations, non à 122° , mais à 154° , ou, d'après M. Beilstein, à 147° . L'auteur entre à cet égard dans une discussion très-détaillée. Cette trinitronaphtaline fusible à 154° s'obtient en délayant 9 grammes de dinitronaphtaline α dans 150 gr. d'a-

cide nitrique fumant, et y ajoutant ensuite, en remuant, 150 gr. d'acide sulfurique. Le mélange, qui s'est échauffé de lui-même, devient peu à peu clair; lorsqu'il est refroidi, on le verse dans de l'eau, et la trinitronaphtaline se précipite à l'état de pureté, en quantité à peu près théorique. On obtient de même la trinitronaphtaline β à l'aide de la dinitronaphtaline β .

La dinitronaphtaline β , traitée comme la modification α (voir plus haut) fournit la trinitronaphtaline β , fusible à 218° , et la tétranitronaphtaline β (200°). On chauffe le mélange pendant huit heures et on laisse reposer vingt-quatre heures. Le traitement du produit se fait comme pour les dérivés α . On obtient en même temps un acide nitrophthalique particulier dont l'auteur poursuit l'étude.

Phosphorescence de l'anthracène et du chrysogène;

par **M. H. MORTON**(1).

L'anthracène pur éclairé par les rayons les plus réfrangibles devient phosphorescent; il émet une lumière dont le spectre est *continu* et ne présente pas de bandes. Les échantillons ordinaires donnent un beau spectre de bandes dû à une petite quantité d'un hydrocarbure nommé par Fritzsche *chrysogène*, qui se détruit lorsqu'on expose sa solution dans la benzine chaude à l'action de la lumière solaire. Le même corps donne un spectre d'absorption offrant des bandes diffuses, visibles surtout dans le bleu et le violet. La solution de chrysogène ou d'anthracène impur dans la benzine offre des bandes de phosphorescence ou d'absorption tout à fait semblables aux précédentes, mais comme repoussées du côté du violet. Le spectre de l'anthracène impur est celui décrit et figuré par Becquerel pour l'hydrocarbure de Fritzsche. (*La Lumière*, I, 382.)

Sur la décomposition des matières albuminoïdes par la baryte;

par **M. NASSE**(2).

L'azote des matières albuminoïdes y existe sous deux états différents. Une partie peut être expulsée à l'état d'ammoniaque par l'ébullition avec de la baryte. L'autre partie, la plus considérable, reste alors à l'état de leucine. La quantité d'azote éliminé,

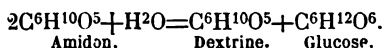
(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 199.

(2) *Chemisches Centralblatt*, t. iii, p. 721.

par rapport à l'azote total, est, en général, 0,19 à 0,20. Cette quantité est égale à 0,17 pour la caséine ; 0,19 pour l'albumine du sérum ; 0,20 pour la fibrine et 0,30 pour le gluten. La syntonine produite par l'action de l'acide chlorhydrique faible (à 0,4 pour cent) sur ces matières, présente des différences analogues. Celle qui résulte de l'albumine du sang abandonne 0,16 d'azote ; celle des muscles, 0,18 ; celle du blanc d'œuf, 0,21. On remarque des différences plus considérables dans les syntonines produites par l'action de l'acide chlorhydrique fumant. La syntonine de la caséine abandonne 0,11 de son azote ; celle de l'albumine du sang, 0,18 ; celle du gluten, 0,24. En général, les syntonines abandonnent moins d'azote que les substances d'où elles dérivent.

Sur les produits de transformation de l'amidon par la diastase ;
par MM E. SCHULZE et MAERKER⁽¹⁾.

Les auteurs ont reconnu que la diastase ne transforme pas la totalité de l'amidon en sucre, comme cela a lieu avec l'acide sulfurique étendu. On n'obtient environ que la moitié de la quantité théorique de sucre⁽²⁾, dans les circonstances les plus favorables et en présence d'un excès de diastase. Ainsi, avec une petite quantité d'extrait de malt, ils n'ont obtenu que 48,9 % de sucre ; en augmentant la quantité de ferment, cette proportion a atteint 51,0 à 51,7 %. Le reste de l'amidon se transforme en dextrine et l'on peut admettre que celle-ci est unie au sucre, formant une combinaison à équivalents égaux, que la diastase ne transforme pas. L'action de la diastase sur l'amidon se représente donc par l'équation



Sur les cyanhydrates d'alcaloïdes ; par M. F. A. FLUCKIGER⁽³⁾.

Les expériences de l'auteur conduisent toutes à ce résultat que les alcaloïdes ne se combinent pas à l'acide cyanhydrique. Ses expériences portent sur la berbérine, la quinine, la cinchonine et

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvii, p. 245.

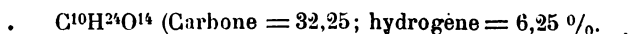
(2) Ce fait a déjà été mis en évidence par les recherches de M. Musculus, (*Rédaction*).

(3) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. xxxviii, p. 139.

la morphine. Les précipités obtenus par le cyanure de potassium dans les solutions de leurs sels sont tous exempts d'acide cyanhydrique et formés par la base libre. Le cyanure de potassium agit donc comme le carbonate. Les alcaloïdes traités directement par l'acide cyanhydrique ne s'y combinent pas davantage.

Sur une matière extraite d'un champignon de la Chine; par M. P. CHAMPION(1).

Ce champignon, qui porte le nom de *Fouh-ling* est le *Pachyma pinctorum* des botanistes; il est employé par les Chinois dans certaines maladies vénériennes. L'auteur en a extrait une substance qu'il a nommée *pachymose*, et qui est analogue à la gélose. Par une macération prolongée, le fouh-ling se gonfle et acquiert une certaine transparence; en présence de l'ammoniaque, la matière présente un aspect gélatineux. La pachymose est accompagnée d'une matière azotée dont on la débarrasse par des traitements à chaud par l'ammoniaque et par l'acide acétique; on dissout ensuite le résidu dans la potasse faible et on le reprécipite par l'acide chlorhydrique. La pachymose se distingue de la gélose et de la dialose par son insolubilité dans l'eau. Dissoute dans la potasse, elle forme des combinaisons insolubles avec les sels de plomb et de chaux. Elle ne se dissout pas dans l'ammoniaque de cuivre et réduit le tartrate cupropotassique. L'acide nitrosulfurique la transforme en un composé explosible. La composition de la pachymose est exprimée par la formule



CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Altérations du sang par les corps du groupe benzinique, de la nitro-glycérine, des acides azotique et sulfurique; par M. STARKOW(2).

Chez les animaux empoisonnés par la *binitrobenzine*, le sang montrait, outre les deux raies de l'oxyhémoglobine, une raie d'absorption sur la limite de la partie rouge et orange du spectre

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1526.

(2) *Journ. de méd. de Belgique*, octobre 1872.

correspondant à la ligne de Fraunhofer. La même raie fut observée en ajoutant de la nitrobenzine à du sang tiré de la veine. Les corps restituants, tels qu'une solution ammoniacale de tartrate ferrique, portent cette raie un peu sur la droite; l'ammoniaque la fait disparaître.

Avec la *nitrobenzine*, la *nitraniline*, la *nitronaphtaline*, la même raie se montre encore dans l'hématine acide, mais moins marquée, dans le sang d'animaux empoisonnés.

La *chlorobenzine* et la *benzine* sont de beaucoup dépassées par la nitrobenzine dans l'intensité de leur action. Dans le spectre on ne voit que les deux raies de l'oxyhémoglobine; mais quand on les mélange avec du sang hors de l'organisme, il se sépare bientôt des cristaux d'hémoglobine. Cet effet est surtout marqué avec la chlorobenzine, et ce corps peut remplacer l'éther pour obtenir les cristaux du sang. La nitrobenzine et la binitrobenzine ne font que rapetisser les globules.

Les effets de l'*aniline* sont semblables à ceux de l'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré; elle détruit l'hémoglobine sans rétablir ou provoquer la raie de l'hématine.

La *nitraniline* a toujours fait voir une raie d'hématine acide, qu'on l'eût administrée aux animaux vivants ou qu'on l'eût mélangée artificiellement au sang extrait de la veine.

L'action de la *nitroglycérine* est analogue à celle de la nitrobenzine. Leur propriété toxique est presque toujours la même; cependant 15 centigrammes de nitrobenzine introduits dans l'estomac d'un chien de moyenne taille sont fatalement mortels en deux ou trois jours.

Les *acides azotique et sulfurique* exercent sur le sang une partie de l'action des corps nitreux. A l'analyse spectrale, le sang des animaux empoisonnés par eux fait voir la raie de l'hématine acide, ce que ne produisent pas les acides chlorhydrique, phosphorique, etc.

Recherches sur l'ammoniaque de l'urine; par MM. TIDY et WOORDMAN(1).

La quantité d'ammoniaque excrétée normalement est de 10 centigrammes en vingt-quatre heures; elle augmente après le repas

(1) *Journ. de méd. de Belgique*, août 1872.

et sous l'influence de l'exercice, avec l'usage d'un régime substantiel ou de substances acides. Elle diminue très-sensiblement avant la mort; dans deux seuls cas, elle manquait complètement.

Les auteurs ont opéré leur dosage avec la solution de Nessler. A l'urine décolorée par l'addition d'eau distillée, on ajoute le réactif en excès, et l'on compare la teinte obtenue par des quantités connues d'ammoniaque versées dans une masse semblable de liquide et traitées avec la même solution.

Action de l'ozone sur les matières animales; par M. LIÈS-BODART(1).

En dirigeant pendant deux heures un courant d'ozone dans le sérum, on voit la liqueur se décolorer entièrement. Elle renferme alors une albumine blanche et absolument inaltérée. La matière colorante du sang est donc détruite par cet agent.

L'auteur a pu désinfecter avec l'ozone un appartement où l'on avait répandu une grande quantité de sulfhydrate d'ammoniaque.

Composition du cérumen; par MM. PÉTREQUIN et E. CHEVALIER(2).

Voici le tableau comparatif des éléments du cérumen chez l'homme et les différents vertébrés :

	Homme.	Porc.	Veau.	Bœuf.	Vache.	Mouton.	Chien.	Cheval.	Mulet.	Âne.
Eau	400	401	60	28	132	403	49	39	174	125
Matière grasse	260	300	447	485	429	450	469	387	264	387
— soluble dans l'alcool.	380	51	79	37	67	43	124	92	217	175
— — dans l'eau	140	179	221	142	200	194	74	204	217	163
— insoluble.....	120	369	490	308	172	500	284	278	131	250

Le cérumen de tous les mammifères cités, sauf le mulet et le mouton, contient plus de matière grasse que celui de l'homme. Tous les animaux ont moins de matière soluble dans l'alcool que l'homme; ils ont tous, sauf le chien, plus de matière soluble dans l'eau que lui; tous ont plus de matière insoluble.

Chez l'homme, le veau, le bœuf, la vache, le mouton, le porc,

(1) *Revue des cours scientifiques.* — 1871, n° 13.

(2) *Gazette médicale*, 1872.

le cérumen est à base de potasse ; chez le chien, il est à base de chaux ; chez le cheval, à base de magnésie ; chez l'âne et le mulet, à base de chaux et de magnésie.

Sur l'urine des varioleux ; par M. MARAGLIANO(1).

Des analyses qu'il a faites pendant l'épidémie de 1870 à Gênes, l'auteur conclut : que l'absence des phosphates, la présence de l'hématine, de l'urocyanine, du muco-pus et de l'albumine annoncent fatalement la mort, tandis que la réapparition des phosphates et la disparition de ces éléments hétérogènes annoncent une guérison certaine.

De l'emploi du picrate d'ammoniaque comme succédané du sulfate de quinine ; par M. DUJARDIN-BEAUMETZ(2).

Ce sel dont le prix est très-inférieur à celui du sulfate de quinine a une action très-efficace dans les fièvres intermittentes, à la dose de deux à quatre centigrammes par vingt-quatre heures ; son ingestion n'est suivie d'aucun effet nuisible. Expérimenté sur l'homme sain à la dose de quatre centigrammes, il fait baisser le pouls de quatre à six pulsations une demi-heure à peine après l'ingestion, il ne fait pas diminuer la température ; il ne procure pas de bourdonnements d'oreilles, mais un peu de paresse intellectuelle. Une dose de 1 centigr. 20 chez le lapin amène la mort, par arrêt complet des battements de cœur.

L'acide picrique s'élimine par les urines qu'il colore en jaune. Son usage ne détermine pas la coloration des téguments.

Effets physiologiques et élimination de l'urée introduite dans l'organisme ; par M. RABUTEAU(3).

L'urée prise à la dose de cinq grammes par l'auteur n'a pas produit d'effets diurétiques évidents, si ce n'est dans les premières heures qui en ont suivi l'ingestion.

L'élimination de l'urée se fait lentement ; on ne remarque un

(1) *Nuova Liguria medica*, n° 13.

(2) *Gazette des Hôpitaux*, 3 décembre 1872.

(3) *Union médicale*, 30 nov. 1872.

excès de cette substance que cinq heures environ après l'avoir introduite dans l'organisme.

L'auteur a constaté qu'au bout d'une heure, sa sécrétion salivaire augmentait et que sa saveur devenait fade. Ces phénomènes sont dus à l'élimination par la salive d'une partie de l'urée. L'analyse a pleinement confirmé ces faits ; cette élimination va en s'accroissant progressivement, comme celle qui a lieu par l'urine.

CHIMIE VÉGÉTALE.

**Sur la fermentation des fruits ; par MM. G. LECHARTIER
et F. BELLAMY (1).**

Les expériences signalées dans ce mémoire sont la suite de celles publiées en 1869 par les mêmes auteurs. Les premières expériences avaient conduit aux résultats suivants : les pommes, les cerises, les groseilles absorbent en vase clos la totalité de l'oxygène confiné et émettent un volume d'acide carbonique plus considérable que celui de l'oxygène absorbé. Cette production d'acide carbonique se produit encore sous une pression de deux atmosphères et probablement davantage.

Les fruits conservés contenaient une quantité d'alcool à peu près égale au poids de l'acide carbonique formé. Pendant ce travail interne, accompagné de la destruction du sucre, les pommes acquièrent une grande mollesse. En outre, il y a constamment émission de vapeur d'eau qui se dépose en gouttelettes sur la surface des fruits. Si les pommes sont entassées les unes sur les autres, les plus inférieures s'affaissent sous le poids des autres. Dans ces conditions, l'intérieur des fruits renferme du ferment alcoolique bourgeonnant.

Les nouvelles expériences portent sur des fruits isolés les uns des autres (pommes, poires, châtaignes, nêfles, pommes de terre, froment, graine de lin). Elles ont conduit à ce résultat que la destruction du sucre, la production de l'acide carbonique et de l'alcool peuvent s'effectuer dans l'intérieur du fruit sans qu'on trouve à leur intérieur de ferment alcoolique. Nous ne citerons qu'une de ces expériences :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1203.

Le 12 novembre, deux poires, pesant l'une 157 gr., l'autre 125 gr., ont été suspendues isolément chacune dans une éprouvette bien bouchée et munie d'un tube de dégagement ; on avait mis du chlorure de calcium dans le fond de l'éprouvette pour absorber la vapeur d'eau émise par les fruits. Le 19 juillet suivant, on a recueilli 1,762 centim. cubes de gaz et 2 gr. 62 d'alcool. Les poires avaient conservé leur couleur, leur peau était ridée, mais non humide ; leur consistance et leur odeur étaient celles des poires blettes. Elles avaient perdu ensemble 134 gr. d'eau et en conservaient encore 69 % de leur poids.

Des observations microscopiques faites à diverses distances du centre n'y ont pas fait découvrir de ferment alcoolique.

Le dégagement de CO_2 n'avait pas été régulier : du 3 mars au 8 avril, il n'a été que de 28^{cc}, et du 8 avril au 19 juillet, il a été nul.

Des expériences faites sur des fruits isolés, sans la présence du chlorure de calcium, ont conduit au même résultat fondamental : absence de ferment alcoolique dans leur parenchyme.

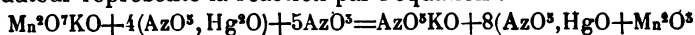
Dosage du manganèse dans les sols et dans les végétaux ;
par M. A. LECLERC (1).

La méthode de l'auteur consiste à transformer le manganèse en permanganate par l'action du minium sur la solution azotique et à titrer le permanganate.

Si l'on s'adresse à un sol, il faut d'abord détruire la matière organique par la calcination, ajouter de l'acide azotique pur et porter à l'ébullition ; il ne faut pas évaporer la solution à siccité, car l'azotate de manganèse se décomposerait en donnant du bioxyde. La solution est étendue à un certain volume et filtrée. Une fraction de ce volume, dans laquelle on a dosé le chlore par le nitrate d'argent, est portée à l'ébullition ; on enlève alors le feu et l'on ajoute un peu de minium. La liqueur se colore alors en violet par le permanganate produit. On laisse déposer, on filtre sur de l'amiant et l'on procède au titrage de la liqueur filtrée. Comme la liqueur renferme du plomb, on ne peut employer le sulfate ferroso-ammonique pour ce titrage ; l'auteur remplace ce sel par de l'azotate mercurieux. Ce dernier se transforme en azotate mercurique, la fin de la réaction se manifeste par la disparition

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1209.

de la coloration rose. Si la solution renferme assez d'acide azotique, il ne se dépose pas d'oxyde de manganèse. L'azotate mercurieux se titre au moyen d'une solution titrée de permanganate. L'auteur représente la réaction par l'équation :



Voici maintenant quelques-uns des résultats de l'auteur :

Terrain géologique.	Sols correspondants.	Cendres et végétaux récoltés sur ces sols.
	Mn^2O^3 dans 100 p. de terre.	Mn^2O^3 pour 100 ^{gr.} de cendres.
Grès vosgien...	Sol du sapin 0 ^{gr} 037	Sapin 4 ^{gr} 507
	— chêne 0 186	Chêne 1 488
	— hêtre 0 110	Hêtre 5 307
Marnes irisées.	Forêt de Paroy (Meurthe-et-Moselle).	Charme.... 7 454
		Erable..... 0 383
		Prunier.... 0 121
Terrain crétacé.	Ai (Marne).	Vigne (tig.) 0 191
		Vigne (rac.) 0 130
Alluvions.....	Toulouse.	Buis..... 0 061
Mn^2O^3 dans 100 grammes de grains:		
Blé Galland.	0 ^{gr} 0113	Maïs quarantain. 0 ^{gr} 0020
Orge Chevallier.	0 0056	Riz. 0 0010

Sur la nitrification de la terre végétale ; par M. BOUSSINGAULT (1).

Dans la nitrification de la terre végétale, tout tend à faire présumer que l'acide nitrique est surtout développé aux dépens de l'azote des substances organiques. Les salpêtriers ont reconnu depuis longtemps que le sang, l'urine, etc., favorisent singulièrement la production du nitre. L'opinion opposée attribuée à la porosité seule la puissance de créer l'acide nitrique par la condensation des principes constituant l'atmosphère.

La terre, à tous les degrés de fertilité, exposée à l'air après avoir été humectée, se nitrifie s'il y a présence d'un élément alcalin ou calcaire. Tout sol cultivable renferme de l'azote ; mais il ne s'en suit pas nécessairement que l'azote atmosphérique ne puisse concourir à la nitrification. C'est pour rechercher si ce concours a lieu que l'auteur a institué ses expériences.

La terre végétale, pesée, mélangée avec trois à quatre fois son

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 22.

poids de sable quartzeux, pour faciliter la circulation de l'air, humectée avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque, était introduite dans un ballon de 100 litres environ de capacité. L'eau ajoutée était en quantité bien inférieure à celle qui aurait produit le maximum d'imbibition, précaution indispensable, car un sol trop humide n'est pas nitrifiable; bien plus, les nitrates préexistants disparaissent.

Dans un des appareils, de la cellulose fut ajoutée au mélange pour voir si sa combustion lente favoriserait la combustion de l'azote.

Les appareils clos avec des lièges et des coiffes de caoutchouc furent déposés dans un cellier où ils furent abandonnés pendant onze ans, depuis 1860 jusqu'en 1871.

La terre mise en expérience contenait pour 100 grammes :

Azote total.	Acide nitrique.	Ammoniaque.	Carbone.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.
0 ^{gr} ,4722	0 ^{gr} ,0029	0 ^{gr} ,0020	3 ^{gr} ,6630	1 ^{gr} ,000	0 ^{gr} ,500	0 ^{gr} ,100
0,00075 Az.						

Voici le résultat des expériences, après onze ans :

1^{re} expérience (100^{gr} terre végétale, 300^{gr} sable); 2^e expérience (les mêmes, plus 5^{gr} cellulose). C=2^{gr},2222.

	Azote total.	Acide nitrique.	Azote de l'acide nitrique.	Carbone.	Acide nitrique exprimé en salpêtre.
I	0 ^{gr} ,4510	0 ^{gr} ,6178	0 ^{gr} ,1600	3 ^{gr} ,067	1 ^{gr} ,155
II	0 ^{gr} ,4641	0 ^{gr} ,5620	0 ^{gr} ,1457	3 ^{gr} ,358	1 ^{gr} ,051

L'air de chacun des ballons renfermait 25^{gr},65 d'oxygène et 85^{gr},46 d'azote (volume total=85^{lit},9). Dans la 1^{re} expérience, la perte de l'azote a été nulle. D'après le carbone disparu, en supposant qu'il ait donné de l'acide carbonique, il a dû rester

Dans la 1 ^{re} expérience	24 ^{gr} ,25 d'oxygène.
— 2 ^e —	18 ^{gr} ,52 —

L'atmosphère confinée était donc bien loin d'avoir perdu son oxygène par un contact prolongé avec la terre végétale. On voit aussi que la combustion de la matière organique non azotée n'a pas favorisé la nitrification.

La terre contenait assez de bases pour faciliter la formation de quatre fois plus de nitrates; la quantité produite (11^{gr},5 par kilogr.) est en définitive celle que contiennent les bonnes terres salpêtrées, qui exceptionnellement seulement en présentent 30^{gr} par kilogramme.

Il résulte de ces recherches que, dans la nitrification de la

terre végétale, accomplie dans une atmosphère confinée qu'on ne renouvelle pas, l'azote de l'air ne paraît pas contribuer à la formation de l'acide nitrique. L'azote dosé dans la terre en 1871 ne pesait pas plus qu'en 1860, ne pesait même pas tout à fait autant.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Faible altération des houilles exposées à l'air; par M. J. KOLB(1).

En 1855, M. Regnault avait déjà démontré que la houille ne subit aucune altération importante à l'air. M. de Marsilly a annoncé, au contraire, que, pour certaines houilles, au moins, il y avait une prompte déperdition de gaz inflammable et du principe gras qui fait coller le coke. M. Grundmann, de Tarnovitz, chimiste allemand, a été plus loin et a publié qu'au bout de neuf mois les charbons perdent 50 % de leur valeur comme combustible. Tous les charbons, dit-il, ne subissent pas une perte égale. L'anthracite et le cannel-coal résistent parfaitement à l'humidité, tandis que les charbons bitumineux sont d'autant plus altérés qu'ils contiennent une plus grande quantité de matières bitumineuses.

M. Kolb n'a porté jusqu'à présent ses essais que sur quatre houillères, celles de Nœux, Lens, Azincourt et Bruay; il continue, du reste, ses essais. Les houilles n'ont été exposées que deux mois à l'air et à la pluie; mais, pour se rendre compte de ce que produirait un délai plus long, il a analysé un échantillon tiré de la mine de Nœux et datant de dix ans, qui n'a indiqué aucune perte appréciable, et il a exposé, en outre, une partie de ses charbons récents à l'action d'une étuve chauffée à 90°, pendant un mois.

Le tableau suivant montre la perte de valeur de chaque combustible :

A l'air sous un hangar, un mois.	0,7 %	0,7 %	0,0 %	0,8 %.
— — deux mois.	2,1 »	0,7 »	2,7 »	1,5 »
En plein air, sans abri, un mois.	2,1 »	0,2 »	0,7 »	0,8 »
— — deux mois.	4,8 »	0,2 »	2,1 »	1,5 »
Étuve à 90°, un mois.....	5,5 »	0,7 »		

D'après ces essais, on voit que l'exposition à l'air, sans abri,

(1) Mémoire présenté à la Société industrielle d'Amiens. *Comptes rendus des séances de la Société d'Encouragement*, n° 19. — 22 novembre 1872.

peut causer une perte de valeur dans la houille, mais que cette perte ne paraît pas d'une importance assez grande pour qu'on doive en concevoir de l'inquiétude. Elle varie, d'ailleurs, d'après la qualité et l'origine du charbon, et, sans admettre d'une manière générale les propositions énoncées par M. Grundmann, on peut concevoir que l'effet d'une longue exposition à l'air ne soit pas négligeable, dans quelques cas particuliers tout à fait spéciaux, qui n'ont rien de commun avec la masse de charbons employés dans les usines de toute nature.

Savon neutre, sans trace d'alcali caustique; par M. NIALHE (1).

Les savons de parfumerie sont faits à chaud ou à froid, les premiers sont moins alcalins et moins caustiques, mais ils sont beaucoup moins onctueux que les seconds parce que, pendant la *liquidation*, ils se sont dépouillés de toute la glycérine. L'auteur a réussi à priver complètement d'alcali caustique les savons faits à froid, par l'action de l'acide carbonique.

Le savon fait à froid est réduit en copeaux qui, placés sur des clayons, sont exposés dans une chambre close à l'action du gaz acide carbonique. Il constitue alors un savon neutre contenant toute la glycérine des corps gras employés à sa préparation et une certaine quantité de bicarbonate de soude.

Sur un bleu d'anthracène; par M. Ferd. SPRINGMUEHL (2).

L'auteur a obtenu accidentellement, dans la fabrication industrielle de l'alizarine, un produit secondaire qui, par les traitements subséquents, lui a fourni une matière colorante d'un bleu foncé, soluble dans l'eau qui laisse une matière brune. Ce bleu d'anthracène, que l'auteur n'a obtenu qu'en trop petite quantité pour une étude approfondie, teint la laine et la soie en un bleu magnifique. Il paraît meilleur teint que le bleu d'aniline; mais il résiste mal aux alcalis.

Teinture des tissus en bleu; par M. GRAEFE (3).

On sait que la précipitation du bleu de Prusse par un sel fer-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1514.

(2) *Muster-Zeitung*, t. XXI, p. 317.

(3) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 743.

rique et le cyanure jaune est empêchée par l'addition d'un oxalate alcalin au sel ferrique. On n'obtient alors par le mélange des solutions qu'un liquide limpide d'un vert bleuâtre qui peut servir de bain de teinture pour des tissus de toute sorte. On y laisse séjourner ces tissus pendant quelques heures, puis, sans les rincer, on les plonge dans de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'étain.

Nouveau procédé de teinture en rouge de l'ivoire, de la gélatine, des plumes, etc.; par M. C. PUSCHER (1).

Lorsqu'on mélange des solutions d'acide picrique et de fuchsine, il se produit une décomposition. Si les deux solutions sont préalablement additionnées d'ammoniaque, on obtient un mélange d'un jaune foncé qui teint le bois, le cuir, la soie, l'os en un rouge très-brillant dont on peut faire varier la nuance du violet à l'orange, suivant les proportions relatives des deux solutions. Comme la couleur ne se développe qu'après l'évaporation de l'ammoniaque, il faut attendre quelques minutes. Les os et l'ivoire exigent pour leur teinture dans ce bain d'être d'abord traités par de l'acide chlorhydrique très-étendu.

Le mélange précédent peut servir à reconnaître la présence de la laine dans la soie. Tandis que cette dernière se teint en un rouge vif très-brillant, la laine ne prend qu'une nuance jaune rougeâtre, sans aucun éclat.

Sur la sidérine ou chromate ferrique basique par M. V. KLETZINSKY (2).

L'auteur donne le nom de sidérine (*sideringelb*) à un chromate ferrique basique obtenu en ajoutant à une solution neutre de chlorure ferrique une solution saturée bouillante de bichromate de potasse. En chauffant pendant longtemps, il se sépare un précipité d'un jaune de feu. Ce chromate de fer se recommande comme couleur inaltérable à l'air et à la lumière, pour la peinture à l'huile ou à la colle, mais surtout pour colorer le verre soluble. Broyé avec du silicate de soude, il fournit un enduit durcissant très-vite et résistant même à l'action des eaux courantes.

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 743.

(2) *Pharmaceutische Centralhalle*, t. XIII, p. 399.

Broyé avec l'outremer, la sidérine donne un très-beau vert, susceptible des mêmes applications.

Par la préparation de la sidérine, il faut employer 1473 p. de bichromate de potasse pour 433 p. de chlorure ferrique cristallisé, renfermant 325 p. Fe^3Cl^6 ; par une ébullition prolongée, il se sépare 378 p. de sidérine, tandis qu'il reste en dissolution du chlorochromate et du chromate neutre de potasse.

Sur les dissolvants de l'indigo; par M. E. JACOBSEN(1).

Aux dissolvants de l'indigo qu'ont fait connaître MM. Aguiar et Bayer et M. Wartha, l'auteur ajoute les suivants : huile de ricin, acétone, hydrate de chloral, camphre, essences de térébenthine, de copahu et de lavande, alcool amylique, cire d'abeille et cire de carnauba. Les dissolvants tels que l'acétone, l'hydrate de chloral et l'alcool amylique donnent des solutions d'un bleu pur; l'huile de ricin, etc., des solutions d'un bleu violet; les cires des solutions pourpres.

Revue des Brevets français.

93833 et addition. — Mode de préparation du phosphore. — PELHUCHE DE PERVILLY (Seine-Inférieure), 22 janvier 1872.

Le brevet décrit un appareil spécial, qui permet d'opérer d'une manière continue; il se compose de deux cylindres, en fer ou en fonte, qui s'emboîtent l'un dans l'autre, et dont l'intérieur est plus court que l'extérieur. Le cylindre intérieur est rempli d'un mélange de phosphate acide de chaux et de charbon, et l'espace vide du cylindre extérieur de charbon de bois. On commence par chauffer le cylindre extérieur et on n'ajoute l'intérieur qu'au moment où le premier est arrivé au rouge blanc. Quand la charge est épuisée, on n'a qu'à retirer le cylindre intérieur et à le remplacer par un autre tout semblable.

L'inventeur emploie pour 100 p. d'os calcinés ou de phosphate tribasique, délayées dans 1,000 p. d'eau, 96 à 100 p. d'acide sulfurique à 66°B et prétend, en employant le superphosphate ainsi obtenu, retirer la totalité du phosphore.

93864. — Aggloméré de coke. — LEBAGUE, Paris, 15 janvier 1872.

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 234.

On ajoute au poussier de coke une certaine quantité d'argile et de sciure de bois, cette dernière pour compenser la diminution de combustibilité que l'addition de l'argile a causée.

Pour un poussier moyen on emploie :

48 kilogr. poussier, 7 kilogr. 5 d'argile, 5 kilogr. de sciure de bois et une quantité suffisante d'eau pour faire une pâte homogène, qu'une machine puisse diviser en briquettes.

93874. — *Perfectionnements dans la fabrication du gaz d'éclairage.* — RUCK, 17 janvier 1872.

Brevet anglais n° 3504, 1871. Voy. ce recueil, t. XVIII, p. 384.

93877. — *Procédé de défécation et de décoloration simultanées des jus sucrés et pour la décoloration des liqueurs sucrées provenant du traitement des mélasses par la baryte.* — TESSIÉ DU MOTAY, 16 janvier 1872.

Cette méthode permet de réaliser la défécation et la décoloration des jus liquides sucrés sans emploi du charbon animal.

Dans le cas des jus sucrés, on précipite partiellement la chaux introduite dans le liquide au moyen des bisulfites de chaux, de magnésie ou d'alumine ; la décoloration s'opère donc dans une liqueur alcaline.

Dans le cas des mélasses, les mêmes bisulfites, agissant également en solution alcaline, précipitent les matières ulmiques provenant de la décomposition par la baryte de la glucose contenue dans les mélasses.

93883. — *Traitement dit « traitement par concentration » de toutes eaux ammoniacales, etc., etc.* — BIOT, Saint-Etienne (Loire), 2 février 1872.

Ce procédé est basé sur le fait, que dans la distillation d'une eau ammoniacale faible, toute l'ammoniaque se trouve dans le premier quart du liquide distillé ; que de plus, à une seconde distillation, l'alcali se concentre dans la première moitié. Pour faire ces distillations, on se sert d'un appareil spécial, qui a une certaine analogie avec les appareils à colonne employés pour la séparation des carbures du goudron de houille.

93902. — *Genre de savon soluble à l'eau de mer.* — MANIN, Lyon, 20 janvier 1872.

Ce savon constitue une combinaison intime du savon résineux ordinaire avec des colles diverses. Dans sa préparation, on em-

plie : 40 p. d'huiles ou graisses, animales ou végétales, 10 p. de résine, 40 p. de colle d'os ou de poisson, 1 p. d'oxalate potassique et 1 p. de soude ou de potasse.

On saponifie l'huile et la résine par les procédés ordinaires, seulement en employant un excès d'alcali, puis on mélange les colles, amenées à l'état gélatineux par une solution d'oxalate de potassium et l'on brasse énergiquement à une température de 50 à 60°.

Ce savon a l'aspect des savons ordinaires, mais il est soluble dans l'eau de mer et mousse parfaitement.

Avec la potasse on obtient un savon mou.

93911. — *Four destiné à la cuisson des produits céramiques.* — VOISIN, Tours, 31 janvier 1872.

Le four se compose d'une série de compartiments (jusqu'à 10) ayant chacun un foyer particulier et communiquant tous entre eux de telle sorte que les gaz produits par la combustion dans le premier traversent les autres.

Lorsque la cuisson est terminée dans le premier, on reprend le feu dans le second et ainsi de suite. On utilise ainsi la chaleur perdue et on obtient une économie de combustible de 40 à 70 %.

93915. — *Mise en valeur des goudrons acides de gaz.* — BLONDIN, 20 janvier 1872.

On fait agir les goudrons acides provenant du traitement par l'acide sulfurique des huiles de goudron distillées sur le sel marin; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme du sulfate sodique, on n'a plus qu'à laver le goudron pour le rendre commercial.

93921. — *Mode de fabrication du sulfate de soude, du sulfate de potasse et du chlore.* — DEACON, 20 janvier 1872.

Brevet anglais, n° 1908 (1871). — Voy. t. XVII, p. 376.

93925. — *Perfectionnements dans la fabrication des sulfates de soude et de potasse, ainsi que dans les appareils employés à cet effet.* — HARGREAVES et ROBINSON, 20 janvier 1872.

Brevet anglais, n° 1923 (1871). — Voy. t. XVII, p. 376.

93936. — *Procédé pour le traitement des fonds d'huile.* — PANCARDY, Saint-Laurent-du-Var (Alpes-Maritimes), 6 février 1872.

On agite les fonds d'huile avec une solution de sel marin et l'on obtient déjà une certaine quantité d'huile claire. Ensuite on

les fait absorber par des matelas remplis de coton et dont l'extérieur est formé par une étoffe dense ; l'huile pénètre tandis que les parties solides restent à la surface et peuvent être enlevées. Enfin on soumet les matelas à une forte compression, qui fait écouler l'huile.

93942. — *Genre de fabrication d'allumettes en bois.* — UBERTIN, Ajaccio, 18 novembre 1871.

Ce brevet prescrit de remplacer le soufre des allumettes en bois par de la résine de pin (colophane).

93943. — *Perfectionnements dans la fabrication des pierres artificielles, stucs, etc.* — VAN AUKEN, 22 janvier 1872.

On se sert d'une solution alcaline de gomme laque (50-60 gram. d'alcali, 450 gram. de gomme laque, 4 litres d'eau) pour agglomérer et rendre imperméable le mélange de chaux, de ciment et de sable dans la fabrication des pierres artificielles, marbres, stucs, etc. Le mélange est introduit dans un moule approprié par la pression ou mieux par la percussion au moyen d'un pilon. — Pour donner plus de fini à la surface on la lave avec une solution faible de gomme laque dans l'alcool, l'éther ou l'essence de térébenthine (450 gram. de laque pour 4 litres de dissolvant).

93948. — *Procédé de fabrication de la bière.* — BAUD, 25 janvier 1872.

L'inventeur fabrique de la bière en combinant le maïs avec le malt d'orge. Pour rendre le maïs propre à cette fabrication, on le laisse tremper pendant 36 heures dans une solution d'un sulfite, bisulfite ou hyposulfite de potassium, de sodium ou de calcium à 200 gram. par hectolitre. On étale ensuite les grains sur des planches pendant 24 à 36 heures, et on les divise en gruaux fins.

Le maïs ainsi préparé peut être séché et conservé, cependant il est préférable de l'employer immédiatement. Il a perdu son goût rance et s'est désagrégé, de sorte qu'il s'attaque plus facilement par le diastase. On emploie $\frac{1}{2}$ à $\frac{2}{3}$ de maïs pour $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$ de malt.

93949. — *Méthode de production du malt d'orge ou de toute autre céréale.* — BAUD, 25 janvier 1872.

On laisse tremper l'orge pendant 3 à 4 jours dans une solution étendue de nitrate de potassium ou de sodium (500 grammes par hectol.) et on renouvelle le liquide 3 à 4 fois. Après le vidage de la trempe, les grains sont lavés dans la cuve même qui possède

une disposition spéciale, et laissés germer. Quand la germination a commencé, on aspire l'air de la cuve, de manière à le renouveler continuellement et à enlever les gaz qui se dégagent.

L'orge germée est ensuite traitée d'après les procédés ordinaires.

93967. — Perfectionnements dans la fabrication du sucre de betteraves. — LEBÉE, 25 janvier 1872.

Ce brevet indique les moyens pour faire disparaître les mousses dans le traitement des jus sucrés de betteraves et décrit plusieurs systèmes de presses continues pour extraire le jus de la pulpe.

93978. — Procédé applicable à la fabrication du phosphate acide ou superphosphate de chaux. — VILLE, 6 janvier 1872.

Cette invention consiste dans l'emploi de la presse hydraulique pour enlever du superphosphate de chaux l'excès de chlorure de calcium et de produits inertes qui se produisent dans l'attaque des minerais par l'acide chlorhydrique ; la dessiccation du produit peut être achevée dans une étuve à 100°. L'inventeur recommande encore l'emploi d'une feuille de papier non collé mise sur les filtres en drap ou en feutre afin d'empêcher les pores d'être rapidement bouchés par le précipité de phosphate.

93983. — Production industrielle économique de la soude et de la potasse et de leurs dérivés, par la réaction à chaud de l'oxyde de plomb sur le chlorure de sodium et le chlorure de potassium. — BACHET, 27 janvier 1872.

Ce procédé consiste :

1° A décomposer à chaud le chlorure de sodium ou de potassium en présence de l'eau par une substance susceptible de former avec leur chlore un oxychlorure insoluble, notamment le protoxyde de plomb préalablement porté à environ 100° dans l'eau de manière à amener la soude ou la potasse en combinaison avec de l'oxyde de plomb ;

2° A traiter plusieurs fois les liquides sodés ou potassés obtenus par de nouvelles quantités de protoxyde de plomb, pour les enrichir en soude ou en potasse ;

3° A évaporer pour séparer la soude ou la potasse du chlorure, et les retirer à l'état d'hydrate caustique, ou à traiter la solution par un courant d'acide carbonique en présence d'un excès de chlorure employé, pour précipiter cette soude ou cette potasse à l'état de bicarbonate qu'on ramène par la chaleur à l'état de carbonate ;

4° A traiter l'oxychlorure de plomb formé par un alcali et notamment par la chaux en présence de l'eau ; à froid d'abord, puis à chaud pour le ramener à l'état de protoxyde de plomb, propre à décomposer une nouvelle quantité de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium ;

5° A précipiter par l'acide carbonique l'oxyde de plomb en dissolution dans les eaux de régénération et chauffer ce carbonate de plomb pour le ramener à l'état de protoxyde et le faire rentrer sous cette forme dans la série des opérations ;

6° Enfin à continuer indéfiniment le même cercle d'opérations et à produire ainsi des quantités indéterminées d'hydrate ou de carbonate de soude ou de potasse, toujours avec le même oxyde de plomb, en remplaçant seulement celui enlevé sous forme de sulfure et celui perdu dans les manipulations.

94041. — *Procédé d'extraction des matières colorantes des bois de santal, de caliatour et autres, etc.* — RAVE, 29 janvier 1872.

L'inventeur fait réagir à froid et simultanément la chaux et la soude en solution sur les bois réduits en poudre. Lorsque la macération est terminée, on décante, on lave le résidu, et on précipite la masse liquide par un acide et de préférence l'acide chlorhydrique, on filtre. Le précipité peut être livré en pâte ou en poudre pour être appliqué à la teinture ou à l'impression.

Revue des Brevets anglais.

935. — *Purification des huiles de paraffine.* — E. MELDRUM, 28 mars 1872.

Cette purification se fait en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers les huiles contenant la paraffine, ou bien à travers des cristaux de paraffine que l'on achève de laver avec une solution de naphte saturée de paraffine.

954. — *Hydrogène pour le chauffage.* — V. CARATTI et S.-K. CHURCH, 30 mars 1872.

Cette patente contient la description d'un appareil permettant de produire facilement de l'hydrogène au moyen de l'eau, de l'acide sulfurique ou chlorydrique et du fer ou du zinc, ainsi que des dispositions permettant d'appliquer ce gaz au chauffage.

969. — *Purification de térébenthine et de résine.* — B. PLATT, 2 avril 1872.

L'inventeur décrit un alambic communiquant avec une série de condensateurs à résine ou de serpentins permettant de recueillir les essences plus légères. La distillation se fait au moyen de la vapeur d'eau surchauffée ; à l'aide d'une soupape ou de robinets, on peut diriger les produits de la distillation, soit dans les condensateurs à essences légères, soit dans les condensateurs à résine.

981. — *Perfectionnements dans la purification du gaz d'éclairage.* — H. YOUNG et A. KITT, 3 avril 1872.

Les produits sulfurés contenus dans le gaz sont enlevés en faisant passer le gaz à travers une série de chambres cylindriques remplies de charbon de bois ou d'un mélange de charbon de bois et d'argile.

1006. — *Matière colorante rouge.* — J. ORMEROD et D. SPESRI, 5 avril 1872.

Cette matière colorante, qui s'applique facilement sur les étoffes de laine et de feutre, se prépare en mélangeant : 2 livres de liqueur de lac-dye ; 2 gallons d'eau ; 1 livre 1/2 de substance épaississante ; 2 quarts de liqueur d'écorce à 12° T.

Quand le mélange est froid, on ajoute 1 livre de cristaux d'étain et une livre d'acide oxalique et on agite jusqu'à ce que la masse soit bien homogène.

L'application de cette matière colorante se fait de la manière ordinaire, soit en teinture, soit en impression ; elle offre l'avantage de n'exiger qu'une seule opération, ce qui n'avait pas encore pu se réaliser jusqu'ici sans être obligé de passer par deux ou trois opérations au moins, avant d'obtenir la nuance désirée.

1027. — *Traitement des substances animales et végétales.* — J.-H. JOHNSON, 9 avril 1872.

Les procédés décrits dans cette patente ont pour but de préparer des graisses destinées à la conservation des substances animales et végétales. Ils consistent à soumettre ces diverses substances à l'action d'hydrocarbures ou de vapeurs d'hydrocarbures, dans un appareil *ad hoc*, et de préférence dans un appareil décrit dans la patente du 17 août 1871. (N° 2168.)

1031. — *Bière.* — F. COALES, 5 avril 1872.

L'inventeur propose l'emploi partiel de racines de mangold, ou betteraves, à la place du malt dans la préparation du moût servant à la fabrication de la bière.

1054. — *Fabrication d'iode et de bromure de potassium.* — E. SONSTADT, 10 avril 1872.

Cette invention consiste à opérer sur les liqueurs mères purifiées, provenant du traitement des algues marines ou de la soude, de manière à isoler l'iode et le brome respectivement sous la forme d'iode et de bromure de potassium.

Lorsque la solution est débarrassée du sulfite, on ajoute de l'alcali caustique ou du carbonate de soude en certaines proportions, puis on y fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que l'iode soit transformé en iodate.

Ce dernier, ainsi que la totalité des sulfates, est précipité par un sel de baryum à l'état insoluble. Ce précipité, traité par une solution de sulfate de potassium, donne du sulfate de baryum et de l'iodate de potassium. La solution d'iodate évaporée est calcinée avec du charbon de bois ou de la sciure, produit de l'iode de potassium.

On peut encore employer pour transformer l'iode en iodate, soit du permanganate de potassium ou de sodium, soit l'hypochlorite de chaux. Avec ce dernier corps, il se produit de l'iodate de calcium insoluble, ce qui dispense de se servir de chlorure de baryum. Le sel insoluble de calcium est traité comme l'iodate de baryum par le sulfate de potassium.

Pour isoler l'iode de potassium des eaux mères alcalines, on peut encore employer l'électrolyse comme moyen oxydant. Enfin on peut se servir du chlorate de potassium ou de sodium pour transformer l'iode en iodate. Le brome restant dans les eaux mères, après la séparation de l'iode, est isolé en suivant le même procédé qui a servi à séparer l'iode. Cette marche devra pourtant être modifiée si on s'est servi pour l'oxydation du brome, soit de l'électrolyse, soit du permanganate de potassium.

1062. — *Production du fer et de l'acier.* — H. LARKIN, A. LEIGHTON et W. WHITE, 10 avril 1872.

Cette patente provisoire contient la description d'une méthode pour obtenir directement des minerais du fer à forger ou de l'acier. Le minerai est pulvérisé, puis mélangé à une quantité convenable de charbon; on grille le mélange, puis on élève la température à une chaleur permettant de le souder, enfin on le martelle.

1091. — *Couleur grenat puce.* — F. LAMY, 12 avril 1872.

L'inventeur prépare d'abord une couleur grenat puce solide,

puis une couleur violette, avec l'azotate de fer mélangé d'acides nitrique et chlorhydrique. La nuance violet rouge s'obtient en substituant à l'azotate de fer le chlorure de fer et un sel de cuivre.

1123. — *Puddlage du fer.* — W.-R. RENSHAW, 16 avril 1872.

Cette invention réside dans la construction des vases devant recevoir le fer brut à puddler. Ces vases doivent être d'une forme demi-cylindrique ; ils sont établis sur des fourneaux d'une construction ordinaire, et reçoivent un mouvement horizontal, rotatoire et oscillant.

1124. — *Minerais d'étain et autres.* — H. STEPHENS et J. HARVEY, 16 avril 1872.

Cette patente contient la description d'un broyeur d'une disposition spéciale, permettant d'obtenir de très-grandes quantités de minerai pulvérisé.

1140. — *Extraction d'huiles.* — B.-J.-B. MILLS, 17 avril 1872.

Les matières solides contenant de l'huile, de la graisse ou de la résine sont introduites dans un appareil spécial, puis traitées par le sulfure de carbone ou tout autre dissolvant.

1145. — *Appareil distillatoire.* — W.-E. NEWTON, 17 avril 1872.

Cette patente contient la description d'un appareil distillatoire permettant de séparer les parties les plus volatiles des parties lourdes.

BIBLIOGRAPHIE.

Cours de chimie agricole, par M. P.-P. Dehérain. Paris, librairie Hachette et C^{ie}, boulevard Saint-Germain, 77.

Le *Cours de chimie agricole* que vient de publier M. Dehérain est appelé à un grand retentissement. L'auteur, qui a enrichi lui-même le sujet dont il s'occupe de nombreuses et importantes recherches, s'est acquitté de sa tâche avec un rare bonheur. Il a su coordonner les faits d'une manière qui force l'attention, et loin d'éprouver de la fatigue, le lecteur se sentira entraîné jusqu'au bout, autant par l'élégance du style que par l'intérêt même du sujet. Les discussions auxquelles ont donné lieu la plupart des questions de physiologie végétale y sont développées avec une grande clarté ; cette exposition est accompagnée des expériences fondamentales des différents auteurs, avec l'indication des sources, renseignement indispensable pour quiconque veut approfondir une question sans s'exposer à de longues et pénibles recherches.

Le plan de l'ouvrage, que l'auteur expose dans sa préface, est des plus rationnels. Après avoir décrit dans la première partie les phénomènes de la germination, phénomènes analogues à ceux de la vie animale, l'auteur aborde ceux, tout différents, de la vie végétale : l'assimilation du carbone, assimilation basée sur la décomposition de l'acide carbonique par les plantes, sous l'influence de la lumière; l'assimilation de l'azote à l'état d'ammoniaque et de nitrate; enfin l'assimilation des substances minérales et la composition des cendres des végétaux.

Ces chapitres sont suivis de l'étude des principes immédiats contenus dans les plantes, avec les procédés pour les doser, leur formation et leur migration. Dans ce dernier chapitre sont exposées, entre autres, l'évaporation de l'eau par les feuilles et la circulation de la sève.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du sol arable, de sa formation par la décomposition des roches, etc.; de ses propriétés générales et de son analyse physique et chimique; de son pouvoir absorbant pour les divers éléments nécessaires au développement des plantes; de la fertilité et de la stérilité des terres arables et des moyens de remédier à cette dernière.

Ce chapitre conduit naturellement à étudier dans la troisième partie l'emploi des amendements et des pratiques agricoles ayant pour but de restituer au sol les principes soustraits par la végétation, le rôle du plâtrage, etc.

La quatrième et dernière partie traite des engrais de diverses natures, les engrais verts, les guanos, les matières fécales, les eaux d'égout, le fumier de ferme, les engrais phosphatés, etc.

Les deux derniers chapitres s'occupent de l'influence des engrais sur le développement des principes immédiats de ces végétaux et de l'analyse et de la valeur des engrais.

Nous terminons ce court aperçu, espérant qu'il suffira pour montrer toute l'importance de l'ouvrage, que nous recommandons vivement aussi bien aux agriculteurs qu'aux chimistes.

Ed. W.

Traité de la détermination des terres arables dans le laboratoire, par M. P. de Gasparin. 1 vol. in-18°, de 210 pages.

L'auteur de ce petit livre a réuni dans son cadre toutes les opérations nécessaires à l'analyse des terres arables.

Après avoir établi les caractères distinctifs, physiques et chimiques, l'auteur aborde le fond principal de l'ouvrage et décrit minutieusement, mais clairement, les procédés de dosage des divers éléments du sol.

Il termine par une comparaison et une classification des divers sols.

Ce petit ouvrage sera d'une utilité sérieuse pour ceux qui auront à s'occuper de ce sujet.

ERRATA.

Page 109, ligne 13, au lieu de Heintz, lisez Wurtz.

Page 139, au lieu du n° 93720, lisez 93790.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. MALLARD, ingénieur des mines, professeur à l'École des mines, est nommé membre résidant.

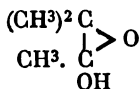
M. Fél. LE BLANC, rapporteur de la commission, composée de MM. de Clermont, Le Blanc et Salet, lit le rapport sur les comptes du trésorier pour les exercices 1871 et 1872.

M. BOURGOIN a fait réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique, dans le but d'obtenir l'acide tribromé, mais le produit de la réaction est du bromure d'éthylène bibromé, bouillant à 206°.

M. le Président communique une lettre de M. DURRWELL, concernant l'emploi de la dextrine comme mordant sur coton pour la fuchsine, le violet Hofmann, la carthamine, etc.

MM. FRIEDEL et SILVA ont obtenu par l'oxydation de la pinacoline un acide $C^8H^{10}O^2$ isomérique avec l'acide valérianique. Cet acide, qui ne se forme pas par l'oxydation de la pinacone, mais seulement par celle de la pinacoline, est cristallisable en belles lames transparentes; il fond à 26° et bout à 160-163°. Il est moins soluble que l'acide valérianique, car il exige 45,5 parties d'eau à 20° pour se dissoudre (l'acide valérianique ordinaire, qui bout à 175°, se dissout dans 23,6 p. d'eau).

Le sel de sodium est en paillettes cristallines, le sel de potassium est déliquescent; ceux de zinc et de cuivre, peu solubles, s'obtiennent par double décomposition. La constitution de cet acide peut, si sa dérivation de la pinacoline est régulière, se représenter par la formule de structure



Mais ce fait important, en raison de ses conséquences, a besoin d'être appuyé par une étude plus complète de l'acide, et en particulier par la mesure de sa chaleur de combinaison.

M. FRIEDEL ajoute quelques mots relativement à l'alcool pinacologique, précédemment décrit, et à son acétate.

M. BERTHELOT insiste sur l'importance de l'acide décrit par MM. Friedel et Silva. Il fait remarquer qu'on peut classer les acides monobasiques en trois classes : les acides à fonction simple, tels que les acides chlorhydrique et acétique ; les acides à fonction complexe (acides alcools et acides aldéhydes) tels que les acides lactique et salicylique ; enfin les acides imparfaits, qui comprennent les phénols et auxquels on peut rattacher les alcools. L'acide de MM. Friedel et Silva se rapproche probablement de cette dernière catégorie.

Ces différents acides se distinguent par les quantités de chaleur qu'ils dégagent par leur combinaison avec les alcalis. L'acide acétique, en se combinant à la soude, dégage environ 13,300 calories, quelle que soit la proportion d'alcali. Les acides lactique et salicylique dégagent, avec un équivalent d'alcali, la même chaleur que l'acide acétique ; l'action d'un second équivalent d'alcali dégage une nouvelle quantité de chaleur, beaucoup plus faible que la première, et qui est d'environ 3,000 calories pour l'acide salicylique. Cependant, si l'on ajoute beaucoup d'eau, ce second dégagement de chaleur n'a pas lieu.

Le phénol dégage environ 7,400 calories, et l'alcool n'en dégage pas si l'alcali est très-étendu.

M. SILVA a obtenu, par l'action de l'acétate d'argent sur le chlorure $C^6H^{12}Cl$, en présence d'anhydride acétique, une petite quantité d'un acétate bouillant à 155-160° et une grande quantité d'un hydrocarbure non saturé C^6H^{12} qui semble n'être pas identique avec celui que MM. Friedel et Silva ont obtenu par la saponification du chlorure de l'alcool pinacologique. L'acétate mentionné plus haut fournit, par la saponification, un alcool distillant vers 150°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la synthèse des matières organiques douées du pouvoir rotatoire. Production des acides tartriques droit et gauche, en partant du gaz oléfiant ; par M. E. JUNGFLEISCH.

« I. — Les recherches synthétiques ont donné depuis vingt ans aux chimistes des résultats tellement merveilleux que la produc-

tion artificielle des principaux matériaux dont se composent les êtres vivants semble devoir être réalisée dans un temps relativement court. Il est cependant une propriété physique, le pouvoir rotatoire, qui, commune à un grand nombre de composés naturels, ne se retrouve jusqu'ici dans aucune des substances organiques obtenues par la synthèse chimique. D'après certaines idées émises en premier lieu par Biot et partagées par beaucoup de savants, on considère, en effet, les substances douées du pouvoir rotatoire comme produites seulement dans les organismes vivants et par des actions que la science serait impuissante à provoquer. Tel est le problème que je crois avoir résolu. En effet, j'ai pris le gaz oléfiant, composé facile à obtenir par synthèse, et je l'ai transformé en acides tartriques optiquement inactifs, puis j'ai dédoublé le produit ainsi obtenu en deux acides symétriques entre eux, nettement caractérisés par les phénomènes optiques et cristallographiques, doués l'un du pouvoir rotatoire à droite, l'autre du pouvoir rotatoire à gauche : l'acide droit est identique avec l'acide naturel.

« II. — Rappelons d'abord l'état de la question.

« Les belles recherches de M. Pasteur ont établi qu'il existe quatre variétés d'acide tartrique, savoir :

« 1° L'acide tartrique naturel, hémiedre et doué du pouvoir rotatoire à droite ;

« 2° L'acide tartrique gauche, hémiedre et doué du pouvoir rotatoire à gauche ;

« 3° L'acide racémique, combinaison optiquement neutre des deux acides actifs qu'il peut reproduire par son dédoublement ;

« 4° L'acide tartrique inactif, privé d'hémiedrie et de pouvoir rotatoire comme le précédent, mais non dédoublable.

« Dans une première série de recherches que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie des sciences, j'ai étudié les conditions dans lesquelles l'acide tartrique inactif est transformé en acide racémique, et j'ai montré comment on peut réaliser cette transformation d'une manière régulière et sur de grandes quantités de matière. J'ai montré de plus que l'acide racémique ainsi obtenu est identique à l'acide racémique de Thann et dédoublable en acides tartriques droit et gauche, conformément aux méthodes de M. Pasteur.

« III. — Ces résultats m'ont engagé à pousser plus loin, en m'attachant d'abord à l'acide tartrique formé artificiellement. En effet,

dans les expériences précédentes, l'acide tartrique inactif qui donne naissance à l'acide racémique et par suite aux acides tartriques droit et gauche, provient lui-même de l'acide tartrique droit, c'est-à-dire d'un composé d'origine naturelle; on pourrait donc croire, jusqu'à un certain point, que le pouvoir rotatoire existe dans ce corps, mais se trouve en quelque sorte dissimulé, autrement dit que l'acide tartrique inactif est une variété de l'acide racémique, ou un corps à pouvoir rotatoire extrêmement faible. D'autre part, en 1860, MM. Perkin et Duppa ont établi (1) que l'acide succinique peut être transformé en acide tartrique : l'acide qu'ils avaient obtenu a été étudié par M. Pasteur et reconnu par lui comme un mélange des acides racémique et tartrique inactif (2). Mais les recherches des éminents chimistes anglais, quelque remarquables qu'elles soient au point de vue chimique, ne résolvent cependant pas la question de la production artificielle du pouvoir rotatoire. Elles ont été faites avec l'acide succinique ordinaire, qui provient, on le sait, de matières naturelles diverses. Le doute subsiste donc comme dans le cas précédent, aussi, dès cette époque, M. Pasteur faisait-il les observations suivantes. « Il est raisonnable de se demander si l'acide succinique est réellement inactif par nature. Ne serait-ce pas, et notamment celui qui a servi à MM. Perkin et Duppa, un corps inactif par compensation, auquel cas on comprendrait mieux sa transformation en acide paratartrique ? Enfin l'on doit rechercher si l'acide succinique employé par ces chimistes ne serait pas un corps actif dont l'action sur la lumière polarisée serait très-faible et difficile à mettre en évidence (3). » Pour résoudre la question ainsi posée, c'est-à-dire pour produire des corps doués du pouvoir rotatoire en partant de corps qui en sont manifestement privés, il fallait donc répéter ces expériences en partant d'acide succinique obtenu lui-même par synthèse totale.

« Or, peu de temps après la publication des expériences de MM. Perkin et Duppa, M. Maxwell Simpson a eu l'heureuse idée d'étendre aux composés polyatomiques les faits relatifs aux nitriles découverts par MM. Dumas, Malagutti et Le Blanc, et il a formé ainsi, entre autres synthèses remarquables, de l'acide suc-

(1) *Quarterly journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 102 (juillet 1860).
— *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LX, p. 234.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 484, 3^e série, 1861.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVI, p. 486; 1861.

cinique au moyen du gaz oléfiant ou éthylène, par l'intermédiaire du cyanure d'éthylène. L'éthylène, d'ailleurs, peut être obtenu facilement en partant de l'acétylène, formé lui-même par l'union directe des éléments carbone et hydrogène, comme l'a montré M. Berthelot. Si donc on peut, en partant du gaz oléfiant, préparer de l'acide succinique et répéter ensuite avec lui les expériences de MM. Perkin et Duppa; si de plus l'acide tartrique obtenu est résoluble en deux acides optiquement actifs, la question sera complètement élucidée.

« IV. — J'ai donc préparé de l'acide succinique en partant de l'éthylène.

« Le travail que j'entreprenais exigeant un grand nombre de réactions qui donnent chacune un faible rendement, j'ai dû opérer sur des quantités de matière considérables : je n'ai pas mis en œuvre moins de 3,800 grammes de bibromure d'éthylène parfaitement pur. Ce produit a été transformé, par portions de 300 grammes, en dicyanure d'éthylène, au moyen du cyanure de potassium et en suivant exactement les indications de M. Simpson. J'ai ensuite changé le cyanure en acide succinique; après séparation du bromure de potassium formé, le produit d'une première opération ayant été traité par la potasse, la réaction n'était pas terminée après huit jours d'ébullition, et le dégagement d'ammoniaque était encore sensible. Cette lenteur de l'opération tendant à rendre mes recherches à peu près irréalisables, j'ai étudié l'action de divers agents sur le cyanure d'éthylène brut, et j'ai vu qu'on pouvait utiliser avec grand avantage une des réactions par lesquelles M. Simpson a caractérisé ce composé, celle de l'acide nitrique. Le dicyanure coloré, obtenu comme résidu brut en distillant la solution alcoolique séparée du bromure de potassium formé, a été dissous dans cinq ou six fois son volume d'eau et chauffé au bain-marie; on y a ajouté peu à peu de l'acide azotique étendu de son poids d'eau; ce dernier donne lieu à de l'azotate d'ammoniaque et à de l'acide succinique.



« Cette manière d'opérer, qui d'ailleurs me paraît applicable dans beaucoup de cas analogues, donne une réaction plus nette que l'emploi de la potasse; en outre, l'acide azotique oxyde les matières étrangères sans attaquer l'acide succinique, ce qui fournit une liqueur incolore. Celle-ci est alors neutralisée par la po-

tasse et précipitée par un sel de plomb; enfin le succinate de plomb est changé en acide succinique par l'hydrogène sulfuré.

« En opérant ainsi j'ai obtenu, malgré les pertes inévitables qu'entraînent d'aussi longues manipulations, plus de 300 gr. d'acide succinique pur et parfaitement cristallisé.

« V. — J'ai changé ce corps en acide bibromé d'après le procédé indiqué par M. Kekulé (1). J'ai chauffé en vase clos à 130° de l'acide succinique avec de l'eau et du brome : après refroidissement, les tubes sont remplis d'acide bibromé incolore et cristallisé qu'on sépare de la liqueur bromhydrique dont ils sont baignés et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

« Dans leurs expériences, MM. Perkin et Duppa préparaient du bibromosuccinate d'argent; après l'avoir purifié, ils le décomposaient par l'ébullition dans l'eau, séparaient le bromure d'argent et l'argent en excès, puis cherchaient à isoler l'acide tartrique par évaporation de la liqueur en cristallisation. Des recherches préalables faites sur de l'acide succinique ordinaire m'ont fait voir qu'il est préférable d'opérer de la manière suivante : on sature exactement par de la soude l'acide bibromosuccinique, on ajoute un excès de nitrate d'argent à la liqueur, et on porte le tout à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que le précipité soit transformé complètement en bromure d'argent, ce qui correspond à la cessation de tout dégagement gazeux; on précipite alors par l'acide chlorhydrique l'argent tenu en solution et on filtre. Le liquide obtenu, réuni aux eaux de lavage du résidu argentique, est neutralisé par l'ammoniaque, puis rendu franchement acide par l'acide acétique et additionné d'un sel de chaux : il donne dans les 24 heures un dépôt cristallin et incolore de tartrate de chaux.

« En opérant ainsi sur une quantité totale de 247 gr. d'acide succinique provenant de l'éthylène, j'ai obtenu 62 gr. de tartrate de chaux pur.

« Le sel de chaux ainsi préparé est identique avec celui que m'ont donné tous les essais préliminaires faits avec l'acide succinique du commerce : c'est un mélange de racémate et de tartrate inactif de chaux. J'ajoute que dans cette longue série d'opérations, je n'ai pu constater la moindre différence entre les réactions de l'acide succinique de synthèse et celui d'origine naturelle.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1860, p. 208.

« J'ai transformé en acides libres le sel de chaux obtenu, puis en acide racémique tout l'acide inactif qu'il contenait.

« VI. — Après avoir mis à part quelques cristaux de l'acide racémique préparé synthétiquement, j'ai transformé le reste en tartrate double de soude et d'ammoniaque, conformément à la méthode de M. Pasteur. La liqueur m'a donné deux sortes de cristaux : les uns, très-nettement hémiedres à gauche et identiques au tartrate gauche, forment une solution douée du pouvoir rotatoire à gauche, comme je m'en suis assuré; les autres cristaux, hémiedres à droite et identiques au tartatre droit, forment une solution douée du pouvoir rotatoire à droite. En pesant, par exemple, 3 gr. 04 de ces derniers et en les dissolvant dans l'eau, de manière à faire 26 centimètres cubes de liqueur, j'ai observé au polarimètre, pour une longueur de 2 décimètres, une déviation de $5^{\circ} 3'$: or le pouvoir rotatoire spécifique admis pour le sel en question conduit dans ce cas à une déviation théorique de $6^{\circ} 4'$. La différence peut être négligée dans un premier essai fait avec un sel simplement obtenu par première cristallisation. Dans tous les cas, les expériences ci-dessus démontrent l'existence du pouvoir rotatoire dans les acides tartriques synthétiques.

« VII. — En résumé, l'acide racémique et l'acide tartrique inactif provenant du gaz oléfiant sont identiques aux mêmes corps d'origine naturelle, et tous deux peuvent engendrer, directement ou indirectement, les acides tartriques droit et gauche, symétriques entre eux et doués du pouvoir rotatoire.

« Ces faits me paraissent démontrer, en dehors de toute hypothèse sur l'activité optique plus ou moins dissimulée de l'acide tartrique inactif, que le pouvoir rotatoire peut être créé sans l'intervention de la vie et au moyen des composés formés par la synthèse totale des éléments.

« Je poursuis l'application de ces idées et de ces méthodes à d'autres séries de composés organiques. »

Sur les éthers chlorhydriques et bromhydriques de la mannite;
par M. G. BOUCHARDAT.

On sait, depuis les recherches de M. Berthelot, que la mannite joue le rôle d'un alcool hexatomique à fonction simple, capable de fournir avec un acide monobasique un grand nombre d'éthers neutres; mais jusqu'à ce jour on ne connaissait qu'une seule

combinaison de mannite et d'acide chlorhydrique répondant à la formule $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(HCl)^2$, et qui est un dérivé de la mannitane, premier anhydride de la mannite. J'ai depuis réussi à obtenir un certain nombre de combinaisons neutres analogues; ce sont : la mannite dichlorhydrique, la mannitane monochlorhydrique, la mannite dibromhydrique, la mannitane monobromhydrique, et leurs dérivés.

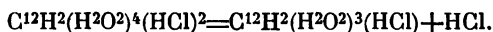
Mannite dichlorhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2$. On prépare cet éther en chauffant, en vase scellés, à 100°, pendant 10 heures seulement, 1 partie de mannite et 15 parties d'une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à 0°. On laisse évaporer le produit de la réaction en le plaçant à la température ordinaire sous une cloche renfermant à la fois de l'acide sulfurique et de la chaux vive, de façon à absorber les vapeurs d'acide chlorhydrique. Au bout d'un temps assez long, un mois environ, il se sépare de longues paillettes, à peine colorées en jaune, de mannite dichlorhydrique. On les purifie en les faisant dissoudre à froid dans l'eau et en décolorant la solution par le noir animal; la mannite dichlorhydrique cristallise rapidement par l'évaporation dans le vide.

La mannite dichlorhydrique est soluble dans 22 parties d'eau à la température de 14°. Les solutions sont neutres elles ne précipitent pas le nitrate d'argent, elles sont presque sans saveur. La mannite dichlorhydrique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, elle fond vers 174° en se décomposant et en dégageant du gaz chlorhydrique; à une température plus élevée elle se volatilise sans laisser de résidu; ses vapeurs brûlent avec une flamme bordée de vert.

Les solutions de mannite dichlorhydrique dévient légèrement vers la gauche le plan de polarisation; le pouvoir rotatoire de cette substance est pour la lumière moyenne

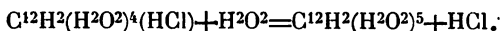
$$[\alpha]_D = -3^{\circ},9 \text{ à } -3^{\circ},5.$$

L'eau bouillante décompose très-rapidement la mannite dichlorhydrique en mannitane monochlorhydrique et en acide chlorhydrique.



En même temps le pouvoir rotatoire change de signe et augmente en valeur absolue. Une ébullition prolongée transforme également

la mannitane monochlorhydrique en acide chlorhydrique et mannitane; il y a en même temps fixation d'eau



La mannite dichlorhydrique a donné à l'analyse les nombres suivants

	I.	II.	III.	Calculé.
C.....			32,6	32,8.
H.....			5,7	5,5.
Cl.....	32,3	32,4		32,4.

La mannite dichlorhydrique, traitée à froid par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, se transforme en quelques minutes en une matière insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool concentré et bouillant, c'est la mannite dichloronitrique $C^{12}H^2(HCl)^2(AzHO^6)^4$. On l'obtient sous forme de très-fines aiguilles en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Cette substance est plus stable que la mannite dichlorhydrique; chauffée, elle commence à fondre vers 145° en un liquide incolore se prenant par le refroidissement en une masse cristalline, cette matière, chauffée plus fortement, s'enflamme et fuse en laissant une masse charbonneuse volumineuse; elle détone faiblement par l'action d'un choc violent.

Mannitane monochlorhydrique. Cette substance se prépare comme nous l'avons dit précédemment en traitant la mannite dichlorhydrique par l'eau bouillante; quand l'action est terminée, on concentre la solution aqueuse, on la neutralise exactement par du carbonate de potasse, puis on l'agite avec de l'éther qui dissout la mannitane monochlorhydrique, en laissant la mannitane et la mannite dichlorhydrique. La solution étherée, évaporée à sec au bain-marie, fournit le composé que l'on purifie par de nouveaux traitements. La mannitane monochlorhydrique absolument pure se concrète entièrement, mais il suffit de traces d'impureté pour en empêcher complètement la solidification. Cette substance est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther froid.

Les solutions dévient à droite le plan de polarisation; le pouvoir rotatoire observé pour les rayons jaunes moyens, et avec une solution contenant 33 % de matière est

$$[\alpha]_j = +6^{\circ},99.$$

Ce pouvoir rotatoire est très-voisin de celui de la mannitane.

La mannitane monochlorhydrique, chauffée une heure en vase

scellé avec une solution saturée d'acide bromhydrique, se transforme en une substance cristalline peu soluble dans l'eau froide, renfermant du brome et du chlore et qui paraît être la mannite bromochlorhydrique. L'acide chlorhydrique concentré la transforme dans les mêmes conditions en mannite dichlorhydrique; l'acide nitrosulfurique à froid la transforme en un composé nitré et chloré incristallisable, soluble dans l'alcool et l'éther froids, insoluble dans l'eau.

Les eaux mères de la préparation de la mannite dichlorhydrique renferment une grande quantité de mannitane monochlorhydrique que l'on peut isoler au moyen de l'éther; dans les conditions où je me suis placé, il ne se forme pas de quantités appréciables de mannitane dichlorhydrique, ce composé ne prend naissance que par l'action très-prolongée de l'acide chlorhydrique sur la mannite.

Mannite dibromhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2$. La préparation de ce composé est copiée sur celle de la mannite dichlorhydrique. Il est bon de chauffer le mélange à 100° pendant deux heures seulement; autrement il se forme des composés oléagineux, insolubles dans l'eau et qui sont formés de dérivés bromhydriques de la mannitane.

Au bout d'un temps très-long, plusieurs mois, il se forme dans les tubes un dépôt cristallin de mannite dibromhydrique; mais on peut isoler rapidement ce composé en opérant un peu différemment; pour cela, on fait évaporer rapidement à froid quelques gouttes de la solution dans l'acide bromhydrique, de façon à avoir des traces de composé cristallisé; cela fait, on étend le contenu des tubes d'un volume d'eau au moins égal au sien, et on y projette quelques cristaux précédemment obtenus, la mannite dibromhydrique se dépose immédiatement.

On la purifie en la faisant dissoudre rapidement dans l'eau bouillante, on filtre et par le refroidissement le composé cristallise à l'état de pureté. Il est important de ne pas prolonger l'ébullition au delà du temps strictement nécessaire pour opérer la dissolution, l'eau bouillante décomposant la mannite dibromhydrique.

La mannite dibromhydrique est insipide, inodore, insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide, elle est soluble dans les solutions concentrées d'acide bromhydrique et dans l'eau chaude; elle cristallise en petites lamelles incolores et fond vers 178° en se décomposant.

L'eau bouillante la transforme en mannitane monobromhydrique puis en mannitane, les alcalis hydratés produisent la même réaction. La mannite dibromhydrique donne à l'analyse les nombres suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
C			23,9	23,4.
H			4,1	3,9.
Cl	51,1	52,0		51,9.

La mannitane monobromhydrique est isolée en évaporant au bain-marie le mélange obtenu par l'action de l'eau bouillante sur la mannite dibromhydrique, et en le traitant par l'éther froid qui ne dissout pas la mannitane. Par plusieurs traitements semblables, on obtient la mannitane monobromhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^4HBr$ pure. Ce composé est neutre, légèrement amer, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, à la longue et quand il est absolument privé de mannitane il finit par se concréter en une masse cristalline fusible au-dessous de 100° . Les solutions dévient à droite le plan de polarisation, elles ne se troublent pas par l'addition de nitrate d'argent.

La mannitane monochlorhydrique donne à l'analyse les nombres.

Br	35,9.	Calculé	35,7.
----------	-------	---------------	-------

La mannite dibromhydrique traitée par l'acide nitro-sulfurique froid fournit la mannite bromhydronitrique $C^{12}H^2(AzHO^6)^4HBr$.

Cet éther est cristallisé en longues aiguilles fusibles à 14° il est insoluble dans l'eau et l'alcool froids, soluble dans l'alcool bouillant.

Ainsi qu'on le voit, les éthers chlorhydriques et bromhydriques de la mannite et leurs dérivés, que j'ai préparés, appartiennent à deux séries distinctes : les premiers sont les éthers véritables de la mannite, les seconds sont les éthers de la mannitane ; ils dérivent directement des premiers par perte d'un équivalent d'hydracide, cet équivalent n'étant pas remplacé par un double équivalent d'eau. Tous ces corps ont la même composition que les éthers correspondants de la dulcite, isomère de la mannite, composés que j'ai déjà décrits ; ils possèdent les mêmes réactions, leurs propriétés sont très-comparables, ils se différencient les uns des autres en ce que les dérivés de la mannite fournissent par l'action des alcalis hydratés de la mannitane ; tandis que les dé-

rivés de la dulcite fournissent de la dulcitane que l'on peut aisément transformer en acide mucique.

Il existe également entre ces divers éthers chlorhydriques et bromhydriques les mêmes relations qu'entre les éthers correspondants de la glycérine; c'est ainsi que la glycérine dichlorhydrique, par l'action des alcalis hydratés, fournit du glycide monochlorhydrique en perdant de l'acide chlorhydrique.



Les éthers dichlorhydriques de la mannite ou de la dulcite se transforment de même en éthers monochlorhydriques de la mannitane ou de la dulcitane.



Cette relation semble être générale et appartenir à tous les alcools polyatomiques.

Enfin, tous les éthers solubles de la mannite, que j'ai pu examiner, dévient le plan de polarisation de la lumière, vers la droite le plus souvent. J'ai vérifié, d'ailleurs, ainsi que l'a déjà indiqué M. Loir, que les solutions aqueuses renfermant 33 % de mannite, n'exercent aucune action sur la lumière polarisée, sous une épaisseur de 400 millim. L'acte de l'éthérisation suffit donc pour faire apparaître cette propriété dans les dérivés de la mannite.

La mannitane possède également un pouvoir rotatoire dextrogyre égal à 6° 5.

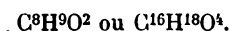
Action du zinc sur le chlorure d'acétyle; par MM. D. TOMMASI et G. QUESNEVILLE.

Dans sa *Chimie organique* (1^{er} vol., p. 756), Gerhardt parle de l'action que le zinc exerce sur le chlorure d'acétyle. On obtient, dit-il, du chlorure de zinc et une matière brune, goudronneuse, dont on précipite par l'eau une masse brune et poisseuse. Nous avons pensé que l'on se trouvait ici en présence d'un produit de condensation. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on chasse par la chaleur l'excès de chlorure d'acétyle, puis on dissout dans l'alcool chaud et on précipite par l'eau. En répétant plusieurs fois cette opération, au lieu d'une masse brune et poisseuse, on obtient une poudre brun-jaunâtre, amorphe, ayant une composition bien définie. Ce nouveau composé, que l'on peut nommer *acétylide*, offre les caractères suivants : Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide

chlorhydrique, l'acide nitrique fumant, l'acide acétique anhydre. Le chloroforme le dissout aussi, et sa solution évaporée dans le vide donne des paillettes rouges. Avec le tartrate cupro-potassique, il n'y a pas de réduction. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme très-éclatante.

Il s'unit au brome et donne au moins une combinaison, qui sera décrite ultérieurement.

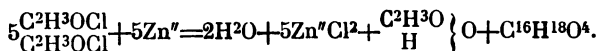
La composition de l'acétylide séchée à 100° peut être représentée par la formule :



Elle a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	$C^8H^9O^2$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone....	= 70,07	70,39	70,88	69,85	70,81	»	»
Hydrogène..	= 6,57	6,75	7,07	»	»	6,55	6,52

Ce produit paraît prendre naissance par deux réactions successives. Dans l'une, le chlorure de zinc agit comme déshydratant ; dans l'autre, il se produit de l'acide acétique.



On ne saurait avoir dans cette réaction l'acétyle libre déshydraté $\begin{array}{c} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{array} > O$ qui exige $C = 70,55$, $H = 5,88$.

Si le chlorure d'acétyle est parfaitement pur et si l'on opère à l'abri de l'humidité, la réaction a lieu sans dégagement d'hydrogène.

Le chlorure de zinc anhydre chauffé pendant cinq à six heures à 100° avec du chlorure d'acétyle fournit un produit noir, visqueux que nous n'avons pas encore analysé, mais que nous supposons être de l'acétylide chloré.

Nous avons l'intention de poursuivre cette étude et de chercher aussi l'action du zinc sur les autres chlorures d'acides.

Ce travail a été fait à la Sorbonne, dans le laboratoire de M. Schützenberger.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la formation et la décomposition de l'acide formique, par M. J. THOMSEN (1).

L'auteur conclut de son travail que les relations thermiques de l'acide formique ne présentent pas les anomalies qu'a signalées M. Berthelot (2) ; que la formation de cet acide par l'oxyde de carbone et l'eau aussi bien que par l'acide carbonique et l'hydrogène, même sans l'intervention de soude, est accompagnée d'une élévation de température ; que les phénomènes de décomposition de l'acide formique ont également lieu sans anomalie.

Sur la formation des acides du soufre ; par M. J. THOMSEN (3).

Les recherches de l'auteur se rapportent aux acides sulfureux, sulfureux, hyposulfureux, dithionique et tétrathionique ; les données relatives aux acides tri- et pentathioniques ont été déduites indirectement. Toutes les données se rapportent aux corps en solutions aqueuses, afin de les avoir tous sous le même état. Nous nous bornerons à donner les résultats numériques consignés dans les tableaux suivants.

Le 1^{er} tableau indique les quantités de chaleur produites par l'union du soufre, de l'oxygène et de l'eau pour donner les divers acides du soufre. Le 2^e tableau contient les valeurs qu'on obtient en faisant dériver tous ces acides de l'acide sulfureux. Le 3^e tableau enfin indique les chaleurs de combinaison calculées en tenant compte de celle qui se dégage par la transformation des anhydrides en acides.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 957. — 1872, n° 18.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. xviii, p. 24 à 57.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1014. — 1872, n° 19.

1^{er} tableau.

(S, O ² , Aq).....	78770 cal.
(S ² , O ² , Aq).....	75738 »
(S, O ³ , Aq).....	142404 »
(S ² , O ⁵ , Aq).....	211094 »
(S ³ , O ⁵ , Aq).....	208030 »
(S ⁴ , O ⁵ , Aq).....	204965 »
(S ⁵ , O ⁵ , Aq).....	201901 »

2^e tableau.

(SO ² , Aq).....	7698 cal.
(SO ² , S, Aq).....	4666 »
(SO ² , O, Aq)....	71332 »
(2SO ² , O, Aq).....	68950 »
(2SO ² , S, O, Aq).....	65886 »
(2SO ² , S ² , O, Aq).....	68221 »
(2SO ² , S ³ , O, Aq).....	59757 »

3^e tableau.

Acide sulfureux.....	(SO ² , O, H ² , Aq).....	76055 cal.
— hyposulfureux....	(SO ² , O, S, H ² , Aq).....	73023 »
— sulfurique.....	(SO ² , O ² , H ² , Aq).....	139689 »
— dithionique.....	(2SO ² , O ² , H ² , Aq).....	137307 »
— trithionique}.....	(2SO ² , S, O ² , H ² , Aq).....	134243 »
— tétrathionique....	(2SO ² , S ² , O ² , H ² , Aq).....	131178 »
— pentathionique....	(2SO ² , S ³ , O ² , H ² , Aq).....	128114 »

L'introduction de chaque atome de soufre dans la série des acides polythioniques diminue la chaleur totale de 3,032 à 3,064 calories.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation du sous-chlorure d'or; par M. G. LEUCHS (1).

Le perchlorure d'or chauffé à 150° ne perd le chlore que très-lentement, mais le dégagement de ce gaz continue jusqu'à ce que tout l'or soit réduit; on n'arrive pas ainsi à avoir le protochlorure. Si, au contraire, on chauffe à 180°-200° en agitant constamment le produit, on obtient peu à peu une poudre jaune foncé qui devient plus pâle par le refroidissement et qui constitue le protochlorure. Ici encore le dégagement du chlore est ininterrompu et l'on ne peut reconnaître la fin de l'opération qu'à la couleur du produit. Si celui-ci est verdâtre, c'est qu'il retient encore du perchlorure.

Le fait qu'on ne peut pas obtenir le chlorure aureux à 150° tient à ce que la durée de l'opération permet à l'humidité atmosphérique d'être absorbée par le perchlorure et d'agir ensuite sur

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 156. — 1872, n° 14.

le protochlorure en le dédoublant en perchlorure et or métallique.

Sur l'isomorphisme des sulfates alcalino-terreux anhydres; par M. A. ARZRUNI (1).

Les angles dans les cristaux de sulfate de strontiane (célestine) n'ont pas une valeur invariable, ce que l'on attribue à un mélange de sulfate de baryte, hypothèse très-vraisemblable mais qui n'est appuyée sur aucune preuve analytique. L'auteur a analysé six échantillons de célestine, mais n'y a jamais trouvé de sulfate de baryte; par contre ils renfermaient tous un peu de sulfate de chaux (de 0,071 à 0,472 %) ce qui démontre, d'après l'auteur, l'isomorphisme de ce dernier avec la célestine.

Le rapport des axes des cristaux ne présente aucune relation avec la teneur en sulfate de chaux.

La meilleure méthode de séparation analytique de la chaux et de la strontiane dans la célestine consiste à traiter ce minéral par une solution de carbonate ammonique, dans des tubes scellés que l'on chauffe au bain-marie, en les plaçant horizontalement. L'attaque est achevée après 12 à 18 heures. Après avoir redissous les carbonates on traite la solution par du sulfate ammonique; le sulfate de strontiane se précipite par la concentration; le reste se sépare, mais non sans entraîner un peu de sulfate de chaux. Ce dernier sel reste dissous, avec des traces de strontiane.

Sur les quantités d'oxygène dissoutes dans l'eau de pluie et dans l'eau de la Seine, par M. A. GÉRARDIN (2).

La méthode employée est celle qui a été décrite récemment par MM. Schützenberger et Gerardin. L'auteur a constaté que les pluies fines et persistantes sont moins riches en oxygène que les pluies abondantes et passagères. Les quantités d'oxygène observées ont varié entre 5^{cc}18 et 8^{cc} par litre. L'eau de Seine en renferme 6^{cc},80 à 7^{cc},98 par litre; une seule fois, on a constaté 12^{cc}. (3)

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, 1043. — 1872, n° 19.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, 1713.

(3) Les chiffres indiqués dans le mémoire de l'auteur sont, par suite d'une erreur de calcul, trop faibles de moitié, nous les avons rectifiés sur les indications de M. Schützenberger (*Rédaction*).

Action du phosphore sur les solutions métalliques alcalines ;
par **M. A. OPPENHEIM** (1)

La plupart des phosphures métalliques connus ont été obtenus par union directe. M. Schroetter puis Hooslefen en ont décrit un certain nombre obtenus par cette voie. Hooslefen a également préparé par l'action du charbon sur les phosphates. Une partie seulement de ces phosphures sont cristallins. Un seul Zn^3P^2 présente une composition s'accordant avec la triatomicité du phosphore. Les méthodes citées fournissent des phosphures qui peuvent très-bien être des mélanges ou des alliages. L'action de l'hydrogène phosphoré sur les solutions métalliques ne se prête pas non plus à la préparation des phosphures, car dans la plupart des cas il n'y a pas de précipitation, ou bien le métal est réduit. L'auteur a recherché si l'on ne pourrait pas obtenir des phosphures par l'action du phosphore lui-même sur les sels métalliques ; en opérant en présence d'un alcali, il y avait à espérer que l'acide du phosphore qui doit se former en même temps se porterait sur l'alcali et non sur le métal dissous.

La réaction fut effectuée à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, en ajoutant un peu de benzine au mélange, pour dissoudre une partie du phosphore. Les sels de cuivre, de nickel, d'argent, de cadmium et de zinc furent employés en solution ammoniacale ; ceux de plomb et d'étain, en solution potassique.

La solution d'étain fournit une masse gélatineuse qui n'a pas été étudiée.

Les solutions de cuivre, nickel, plomb, argent et cadmium fournirent des précipités foncés, qui furent lavés à l'eau, puis au sulfure de carbone, et séchés dans le vide.

Le précipité cuivrique renfermait du cuivre métallique. Le précipité noir donné par le sel de nickel renfermait 12,2 à 12,8 de phosphore et 67,07 à 66,8 de nickel ; il renfermait donc le sel d'un acide du phosphore.

Les précipités plombique et argentique ne renfermaient que des traces de phosphore.

Seule, la solution de cadmium fournit des résultats plus satisfaisants, car le précipité renfermait 15 à 18 % de phosphore et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 979. — 1872, n° 18.

et 67 à 76,4 de cadmium. Ce composé détone au contact de l'acide nitrique; traité par l'acide chlorhydrique, il donne de l'hydrogène phosphoré; c'est donc un phosphure. Calciné dans un courant d'hydrogène, il laisse une substance cristalline dont la composition est exprimée par la formule Cd^3P^2 . Ce phosphure ne se prête pas à la préparation des phosphines.

Sur le poids atomique de l'urane ; par M. C. RAMMELSBERG (1).

M. Mendelejeff a proposé de doubler le poids atomique de l'urane qui deviendrait ainsi $2 \times 120 = 240$; l'urane se range alors dans le groupe du chrome, du molybdène et du tungstène. La formule du protoxyde d'urane devient UO^2 ; celle de l'oxyde, $\text{UO}^3 = (\text{UO}^2)\text{O}$; celle du chlorure, UCl^4 ; celle de l'oxychlorure, $(\text{UO}^2)\text{Cl}^2$; celle de l'uranate de potassium, $\text{K}^2(\text{UO}^2)^2\text{O}^3$; etc.

L'oxydure UO^2 est analogue, d'un côté à WO^2 et MoO^2 , d'un autre côté à l'oxyde de thorium ThO^2 . Le chlorure correspondant UCl^4 présente les propriétés générales du chlorure de tungstène, etc.

L'oxyde UO^3 se rapproche des anhydrides chromique, molybdique et tungstique. Mais son caractère acide est plus faible, en raison de l'élévation de son poids atomique.

On ne connaît ni hexachlorure, ni hexafluorure d'urane, mais seulement un oxychlorure et un oxyfluorure. Ce dernier s'unit aux autres fluorures pour former des uranoxyfluorures (M. Bolton a décrit les sels $\text{K}^3\text{UO}^2\text{F}^{15}$ et $\text{NaUO}^2\text{F}^{13} + 4\text{H}^2\text{O}$ analogues aux fluoxy-tungstates et fluoxy-molybdates.

Les sels uraneux ne sont pas isomorphes avec les sels de la série magnésienne. Le sulfate $\text{US}^2\text{O}^8 + 8\text{H}^2\text{O}$ forme des sels doubles $\text{Am}^4\text{U}(\text{SO}^4)^4$ et $\text{K}^2\text{U}(\text{SO}^4)^3 + \text{H}^2\text{O}$ qui n'ont pas d'analogues.

Il est à remarquer que la chaleur spécifique de l'urane reste à déterminer et qu'on ne connaît pas la densité de vapeur du chlorure.

Sur l'hydrate silicique ; par M. C. RAMMELSBERG (2).

La silice, précipitée des silicates alcalins ou de la wollastonite par un acide, puis séchée à l'air ne renferme pas d'eau en propor-

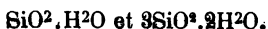
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1003. — 1872, n° 19.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1007. — 1872, n° 10.

tion définie : à l'état pulvérulent elle contient de 36 à 13 % d'eau, chiffres extrêmes qui correspondent aux formules :



Entre ces deux termes, les proportions d'eau qu'on observe le plus fréquemment sont 23 et 16 %, ce qui correspond aux hydrates



M. Gottlieb (1) a fait des déterminations analogues. La silice séchée sur l'acide sulfurique renferme 6,13 % d'eau ; séchée de 100 à 140°, elle n'en retient que 4,5 %. Tous ces hydrates répondent à la formule $n\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, dans laquelle n est compris entre 4 et 5.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'éther cyanoxycarbonique; par M. L. HENRY (2).

Le perchlorure du phosphore réagit tranquillement à froid sur l'oxaméthane. A la distillation, une partie du produit passe au-dessous de 100° une autre partie de 115 à 120°, puis le résidu se carbonne. Les $\frac{2}{3}$ environ du produit distillé passent à 115°. Ce corps est décomposé lentement par l'eau en donnant de l'acide cyanhydrique et un liquide oléagineux qui est le cyanoxycarbonate d'éthyle décrit récemment par M. Weddige et obtenu par l'action de P^2O^5 sur l'oxaméthane (3).

L'oxaméthane, traitée par P^2S^5 donne du cyanoformiate d'éthyle ainsi que des dérivés sulfurés de l'éthyle.

Cette réaction et la précédente ne fournissent que très-peu de produit et ne peuvent pas servir de mode de préparation.

Sur le chlorure d'oxéthylloxalyle; par M. L. HENRY (4).

L'auteur a cherché à obtenir l'acide pyruvique $\text{C}^2\text{H}^3\text{-CO-COOH}$ par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure éthylloxalique :

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du chlorure éthylloxalique à

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 185. — 1872, n° 15.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 946. — 1872, n° 18.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 498.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 949. — 1872, n° 19.

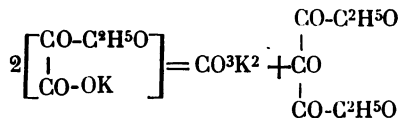
2 molécules de zinc-éthyle, la réaction est énergique, et il faut maintenir le ballon dans de l'eau froide. Le mélange s'épaissit de plus en plus et finit par devenir poisseux ; en même temps, il se dégage de l'hydrure d'éthyle. Le produit de la réaction, traité par l'eau est décomposé avec énergie, il se dégage C^2H^6 , il se dépose de l'hydrate de zinc et il se sépare un liquide léger. On distille le tout, on ajoute du carbonate de potasse au liquide distillé, pour le séparer en deux couches, on sèche la couche supérieure et on la rectifie. C'est un liquide incolore et mobile, d'une odeur de menthe, peu soluble dans l'eau, de 0,98 de densité et bouillant à 175-176° la densité de vapeur, 5,36, et la composition sont celles du *diéthylglycolate d'éthyle*,



que MM. Frankland et Duppa ont obtenu par l'action du zinc-éthyle sur l'éther oxalique. C'est en même temps un alcool tertiaire et l'éther d'un acide monobasique.

On voit donc que dans les conditions où les chlorures d'acides $(C^nH^{2n+1})COCl$ donnent des acétates, le chlorure éthyloxalique donne un alcool tertiaire.

MM. Ossikowszky et Barbaglia avaient tenté la synthèse de l'acide mésoxalique par le cyanoxolate d'éthyle (1). L'auteur mentionne à ce sujet une expérience qu'il a faite pour obtenir l'éther mésoxalique par la distillation sèche de l'éthyloxalate de potassium.



mais il n'a obtenu qu'un mélange d'alcool et d'éther oxalique.

Sur la diglycolamidodiuramide, par M. E. MULDER (2).

Si, comme l'a indiqué M. Baeyer, l'hydantoïne se forme par l'action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée, la β bromopropionylurée (qu'on doit obtenir par le bromure de β bromopropionyle et l'urée) devra donner sous l'influence de l'ammoniaque un composé $CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot AzH \cdot CO \cdot AzH$ et par suite, de l'acide barbiturique.



(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1011. — 1872, n° 19.

Théoriquement, le bromacétylurée doit d'abord donner de l'amidacétylurée ou, par l'action de l'eau, de l'oxacétylurée.

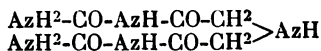
Le bromure d'acétyle bromé est facilement transformé en bromacétylurée. Celle-ci fut chauffée au bain-marie avec de l'ammoniaque alcoolique. Le produit, purifié comme l'indique M. Baeyer, a conduit par l'analyse à des chiffres différents de ceux qu'exigent l'hydantoïne. D'après quelques analyses, la réaction semblerait se passer suivant l'équation.



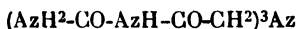
Le produit fut lavé à l'alcool, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu (l'hydantoïne ne se dissout pas) ; le liquide filtré fut précipité par AzH^3 ; le précipité, lavé à l'eau, fut redissous dans l'acide chlorhydrique et additionné de chlorure de platine. On obtint ainsi de belles aiguilles renfermant :



Le produit de l'action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée peut donc être la *diglycolamidodiuramide*,



Retiré du chloroplatinate, le composé est incolore, cristallin, insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Le produit brut, traité par l'acide chlorhydrique étendu laisse un produit peu soluble dans l'eau bouillante et qui paraît être la *triglycolamidotriuramide*.



Dédoublement de l'hydrate de chloral sous l'influence combinée de la glycérine et de la chaleur; par M. H. BYASSON (1).

Si l'on dissout l'hydrate de chloral dans cinq fois son poids de glycérine et qu'on chauffe, il s'établit vers 110° une réaction régulière qui se continue jusqu'à 230°. A cette température, la glycérine se colore fortement et s'épaissit. Le produit condensé dans le récipient est séparé en deux couches, la couche inférieure est du chloroforme, la couche supérieure renferme de l'acide formique, de l'acide chlorhydrique, du formiate d'allyle et de l'hydrate

(1) *Comptes rendus*, t. xxvl, p. 1628.

de chloral en solution aqueuse. Le formiate d'allyle et l'acide chlorhydrique proviennent d'une réaction secondaire. Le formiate d'allyle bouillait à 85°, sa densité était égale à 0,934.

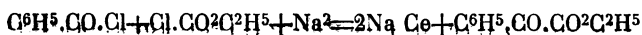
L'acide trichloracétique se dédouble dans les mêmes conditions en chloroforme et acide carbonique.

Formation des acides acétoniques; par M. Rich.-E. MEYER (1).

L'auteur espérait par la distillation des éthyloxalates, soit seuls soit associés à d'autres sels, arriver à un mode de formation général des acides acétoniques. Seuls, ils pourraient donner l'éther mésoxalique. (On a vu plus haut que M. L. Henry a échoué dans cet essai.) Distillés avec un acétate ou un benzoate, ils pourraient fournir l'éther pyruvique $\text{CH}_3\text{-CO-CO(OC}^2\text{H}_5\text{)}$ ou celui d'un acide aromatique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CO(OC}^2\text{H}_5\text{)}$.

L'éthyloxalate de calcium (qui renferme 1 molécule d'eau de cristallisation) ne donne que de l'éther oxalique par la distillation. Distillé avec du benzoate, il fournit de l'éther benzoïque, mélangé d'un peu d'éther oxalique.

On arriverait peut-être à une formation générale des acides acétoniques, si l'on pouvait réaliser l'équation :



Sur les combinaisons nitrées de la série grasse; par MM. V. MEYER et A. RILLIET (2).

La combinaison sodique du nitrométhane $\text{CH}_3\text{Na (AzO}^2\text{)}$, qui se précipite par l'addition de soude alcoolique au nitrométhane, renferme de l'alcool de cristallisation (1 molécule) qu'elle perd par une exposition prolongée sur l'acide sulfurique. C'est pourquoi il se dégage de l'éther acétique sous l'influence du chlorure d'acétyle. Les autres combinaisons sodiques des dérivés nitrés de la série grasse sont exemptes d'alcool.

Le sodium-nitréthane qui se conserve très-bien dans des vases fermés, s'altère rapidement à l'air; sa dissolution s'échauffe subitement après quelques minutes et se colore en brun.

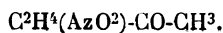
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1073. — 1872, n° 20.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1029. — 1872, n° 19. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 74 et 229.

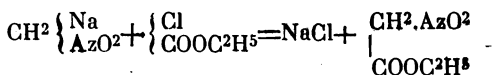
Parmi les combinaisons métalliques du nitrométhane, celle qu'on obtient en précipitant la combinaison sodique par le sublimé corrosif se distingue par ses propriétés explosives qui ont occasionné un grave accident à M. Rilliet qui en avait fait sécher une certaine quantité sur l'acide sulfurique et qui le remuait avec une baguette de verre.

Les auteurs ont cherché à utiliser le sodium-nitrométhane pour la synthèse de composés plus riches en carbone. Le composé sodique, délayé dans de l'alcool absolu, fut traité par du chlorure d'acétyle dans l'espoir d'obtenir la nitracétone. On obtint une masse floconneuse insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, se charbonnant lorsqu'on la chauffe.

Avec l'anhydride acétique la réaction est moins énergique; le produit est soluble dans l'éther, fusible et cristallisable; il paraît constituer la nitréthylméthylacétone.



On pouvait espérer obtenir de l'acide nitracétique par l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le sodium-nitrométhane :



La réaction, très-énergique, doit-être faite en présence d'éther. Le produit reste après expulsion de l'éther sous la forme d'un liquide oléagineux brun, incristallisable et se décomposant par la distillation. Il n'a pu être analysé.

BROMONITRÉTHANE. On l'obtient facilement par l'addition de brome à une solution aqueuse de sodium-nitréthane ou à une solution potassique de nitréthane. On continue l'addition de brome goutte à goutte jusqu'à coloration jaune persistante, en refroidissant. Il se sépare une huile dense qu'on lave à la potasse et à l'eau et qu'on sèche sur du chlorure de calcium. Ce produit se sépare par la distillation en deux portions; la première passant de 100 à 120° (nitréthane inaltéré); l'autre bien plus considérable, distillant entre 145 et 155°; c'est le produit bromé. Celui-ci constitue une huile dense, limpide et incolore, ayant l'odeur de la chloropicrine. Le carbone et l'hydrogène s'accordent avec les chiffres exigés pour le nitréthane monobromé; mais le brome trouvé est de 10 % trop élevé. Sa densité de vapeur n'a pu être prise par le procédé de M. Hofmann, car le produit attaque le mercure.

La potasse devrait transformer le nitréthane monobromé en alcool nitré. Le mélange s'échauffe beaucoup, se colore en jaune et se prend en une bouillie cristalline par le refroidissement. Ces cristaux constituent un sel potassique, ressemblant beaucoup au picrate, détonant comme lui quand on le chauffe ; sa solution concentrée elle-même produit une violente explosion au contact d'une baguette de verre chauffée au rouge. Ce corps paraît être le nitré-thylate potassique $C^2H^4(AzO^2)OK$.

NITROPROPANE NORMAL. L'iodure de propyle réagit sur l'azotite d'argent avec élévation de température; il est bon de mélanger du sable à l'azotite d'argent, pour empêcher celui-ci de se réunir en grumeaux. On achève la réaction en chauffant au bain-marie, puis l'on distille au bain d'huile; on lave le produit à l'eau, on le sèche et on le rectifie. Il se forme un peu d'azotite de propyle, comme produit secondaire.

Le nitropropane normal $CH^3-CH^2-CH^2-AzO^2$ est une huile mobile, limpide et incolore, ayant une densité très-peu supérieure à celle de l'eau, insoluble dans l'eau. Il bout à $122-127^\circ$ (12° plus haut que le nitréthane); son odeur est un peu différente de celle du nitréthane; ses réactions sont les mêmes; il se dissout dans la potasse; traité par la soude alcoolique, il se prend en une masse saline blanche.

La combinaison sodique $C^3H^6(AzO^2)Na$, lavée à l'alcool et séchée sur l'acide sulfurique, forme une poudre blanche, détonant par la chaleur. Sa solution aqueuse précipite la plupart des solutions métalliques. Nitrate d'argent : précipité blanc, devenant peu à peu brun. Chlorure mercurique : précipité cristallin blanc. Azotate mercureux, précipité floconneux noir. Acétate de plomb, précipité blanc. Chlorure de baryum, rien. Chlorure ferrique, coloration rouge de sang. Sulfate de cuivre, belle coloration verte.

Sur les combinaisons nitrées de la série grasse (4^e partie); par MM. V. MEYER et C. CHOJNACKI (1).

Dans sa première communication, M. V. Meyer a montré que dans la préparation du nitréthane une certaine quantité d'iodure d'éthyle et d'azotite d'argent échappent à la réaction. Cela n'a lieu que dans la préparation du nitréthane.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1034. — 1872, n^o 19.

Pour éviter cet inconvénient, on distille les premières portions du produit au bain-marie, puis on les remet avec le résidu de la distillation complète; la réaction recommence et le produit qu'on obtient alors est presque entièrement exempt d'iode.

Les portions intermédiaires de la distillation, renfermant de l'azotite et de l'iodure d'éthyle ainsi que le nitréthane, peuvent être utilisées en précipitant ce dernier par la soude alcoolique.

PSEUDONITROPROPANE. La facilité avec laquelle, d'après M. Linne-mann, les combinaisons grasses normales se transforment en isomères permet de supposer que le nitropropane décrit plus haut, et obtenu par l'iodure propylique normal, est du pseudonitropropane $\text{CH}^3\text{-CHAzO}^2\text{-CH}^3$. Le moyen le plus sûr de s'assurer de ce fait était de préparer ce dernier par l'iodure de pseudopropyle. L'expérience a montré qu'on obtient ainsi un produit différent. Le premier est donc bien le nitropropane normal.

La réaction de l'azotite d'argent sur l'iodure d'isopropyle a fourni à M. Silva, en 1869, de l'azotite de pseudopropyle, bouillant à 45° (on a vu que dans toutes ces réactions il se produit des azotites alcooliques) mais le nitropropane qui bout bien au-dessus de 100° lui avait naturellement échappé.

Le pseudonitropropane formé dans cette réaction, lavé à l'eau tiède et séché sur le chlorure de calcium, forme un liquide incolore, limpide, bouillant à $112\text{-}117^\circ$. Il ressemble beaucoup au nitropropane normal, il donne avec la soude alcoolique une combinaison sodique qui se sépare. Celle-ci se distingue du sodium-nitropropane normal par une plus grande solubilité dans l'alcool et surtout dans l'eau, car elle est déliquescence à l'air. Elle lui ressemble du reste par ses réactions sur les solutions métalliques, réactions qui sont les mêmes, sauf pour l'acétate de plomb qui ne donne pas de précipité avec le sodium-isonitropropane.

Voici les principales réactions des dérivés sodo-nitrés, actuellement connus, des hydrocarbures de la série du gaz des marais; ces réactions sont fort caractéristiques. Seul le nitro-pentane paraît ne pas donner de dérivés métalliques.

	HgCl_2	$(\text{AzO}_3)_2\text{Hg}_2$	Fe_2Cl_6	BaCl_2	SO_4Cu	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$	AzO_3Ag
Sodium-nitrométhane...	Précipité jaune clair (explosif).	Précipité floconneux noir.	Précipité rouge brun foncé.	Rien.	Précipité vert feuille.	Précipité blanc.	Coloration jaune, devenant noire.
Sodium-nitréthane.....	Précipité cristallin blanc.	Précipité gris sale.	Coloration rouge de sang.	Rien.	Coloration vert foncé.	Rien.	Précipité blanc, devenant brun.
Sodium-nitropropane (normal).....	Idem.	Précipité floconneux noir.	Idem.	Rien.	Idem.	Précipité blanc.	Idem.
Sodium-nitropropane (pseudo).....	Idem.	Idem.	Idem.	Rien.	Idem.	Rien.	Précipité jaune clair, noircissant rapidement.

L'iodure d'éthylène réagit vivement sur l'azotite d'argent en donnant une huile dense, azotée. Les auteurs étudient ce dérivé.

L'iodure d'allyle fournit un produit oléagineux, d'une odeur très-désagréable; le rendement est faible, la dilution avec l'éther rendra sans doute la réaction moins énergique.

Observations sur la monochloracétone; par M L. HENRY (3).

1. — Partant de la transformation du glycide dichlorhydrique en monochloracétone sous l'influence de l'acide sulfurique, l'auteur lui a assigné la formule $\text{CH}^2\text{-CCl-CH}^2\text{Cl}$. MM. Friedel et Silva ont montré depuis que ce glycide dichlorhydrique de M. Reboul est un mélange de deux isomères $\text{CH}^2\text{Cl-CCl-CH}^2$, bouillant à 94° et $\text{CH}^2\text{Cl-CH-CHCl}$ bouillant à 106° . Le glycide dichlorhydrique sur lequel avait opéré l'auteur bouillait à $97\text{-}98^\circ$; il était donc formé principalement par le premier isomère.

La monochloracétone dérivée de ce corps possède toutes les propriétés de celle obtenue directement: point d'ébullition à $118\text{-}120^\circ$; densité $=1,17$.

2. — L'auteur n'ayant pas réussi à obtenir l'acide pyruvique $\text{CH}^3\text{-CO-COOH}$ par l'action du zinc méthyle sur le chlorure éthyl-oxalique a cherché à l'obtenir par l'oxydation de l'alcool correspondant $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{.OH}$. Cet alcool pyruvique n'est encore connu que par son chlorure et son bromure qui ne sont autres que la monochlor- et la monobromacétone.

La monochloracétone réagit facilement au bain-marie sur l'acétate de potassium en solution alcoolique. En distillant le produit de la réaction, on isole l'*acétate pyruvique*



C'est un liquide mobile, d'une odeur fraîche et d'une saveur amère, bouillant à 175° sous une pression de 745^{mm} ; densité à $11^\circ = 1,053$. Densité de vapeur observée $= 4,02$ (densité théorique $= 4,0$). Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans une solution de carbonate potassique. Au contact de l'humidité, il s'acidifie facilement.

Le perchlorure de phosphore l'attaque énergiquement, sans production d'acide chlorhydrique, en donnant évidemment le composé $(\text{CH}^3\text{-CCl}^2\text{-CH}^2\text{-C}^2\text{H}_3\text{O}^2)$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 965. — 1872, n° 18.

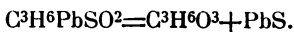
L'auteur n'a pu isoler l'alcool de son acétate. Ce dernier est détruit par la potasse caustique; l'eau à 100-120° le décompose rapidement, mais l'alcool produit est probablement aussitôt altéré. Il n'a pas non plus pu obtenir le dérivé éthylique $\text{CH}^3\text{CO}\cdot\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)$ par l'action de l'éthylate de sodium.

Sur les dérivés chlorés de l'acétone; par M. E. MULDER (1).

Voici la marche que suit l'auteur pour obtenir la *dichloracétone* :

L'acétone, saturée de chlore à la température ordinaire, est lavée à l'eau, puis distillée sur un mélange de carbonate et de chlorure de calcium, puis fractionnée. Les portions passant finalement à 120° constituent la dichloracétone.

Traitée par le sulfhydrate de potassium, la dichloracétone fournit un produit visqueux jaunâtre $\text{C}^3\text{H}^4\text{SO}$ assez altérable; il se décompose déjà vers 100°. La solution alcoolique donne avec l'acétate de plomb un précipité rouge, dont la composition répond à peu près à la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{PbSO}^2$; ce sel est peu stable; il est pyrophorique vers 110°. Chauffé avec de l'eau, il noircit, la solution brunit par l'addition de potasse, réduit l'indigo, à la manière du glucose et répand l'odeur du caramel lorsqu'on calcine le résidu sirupeux de l'évaporation. On peut supposer que l'eau dédouble ce sel de plomb d'après l'équation :



La diochloracétone elle-même, chauffée avec de la potasse, donne un corps analogue, donnant avec l'acétate de plomb un composé $2\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^5\cdot\text{Pb}$.

La dichloracétone fut aussi obtenue par voie électrolytique, d'après la méthode de M. Riche.

L'auteur attribue à la dichloracétone bouillant à 120°, la formule $(\text{HCl}^2\text{CO}\cdot\text{CH}^3)$, conclusion à laquelle sont aussi arrivés les autres auteurs.

Monochloracétone. On traite l'acétone par une petite quantité de chlore et on la purifie comme la dichloracétone.

Traitée par la potasse, elle se colore en rouge cramoisi. On obtient aussi la monochloracétone par l'action de l'acide hypochloreux sur l'acétone.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1007. — 1872, n° 19.

La dichloracétone se solidifie par l'addition d'une solution concentrée de cyanure de potassium. Le produit, lavé à l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles. Ce composé est neutre. Traité par le carbonate de sodium, il donne du cyanure de sodium, traité par l'acide chlorhydrique, il fournit du sel ammoniac et un liquide cristallisant par le refroidissement et offrant la composition de la dichloracétone.

Ce produit de l'action du cyanure de potassium n'a pas encore été étudié plus à fond. Il renferme 29,0 à 28,8 de carbone ; 3,8 d'hydrogène ; 49,7 à 50,9 de chlore et 5,6 % d'azote.

Sur les dérivés carboniques et sulfocarboniques de l'alcool isobutylique ; par M. E. MYLIUS (1).

Chloroxycarbonate d'isobutyle $C^4H^9O.CO.Cl$. On prépare cet éther comme le composé éthylique. Il distille de 130 à 140° mais en se décomposant. L'eau le décompose à la température ordinaire.

Isobutyluréthane $C^4H^9O.AzH^2.CO$. Il se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther précédent. Il bout à 206-207° et fond à 55° (celle décrite par E. Humann, et obtenue par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool butylique, bouillait à 220°).

Phénylbutyluréthane $C^4H^9O.(C^6H^5)HAz.CO$. Aiguilles déliées blanches fusibles à 80° et bouillant à 216° en donnant un peu de cyanate de phényle et d'alcool butylique. Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Toluylbutyluréthane $C^4H^9O.(C^7H^7)HAz.CO$. Liquide oléagineux, encore liquide à -10° ; bouillant à 275-280° et se décomposant partiellement ; obtenue par l'action de la toluidine liquide bouillant à 198° sur le chloroxycarbonate isobutylique.

Butylxanthate de potassium $C^4H^9O.KS.CS$. Lorsqu'on ajoute du sulfure de carbone à une solution sirupeuse de potasse dans l'alcool isobutylique, on obtient une bouillie cristalline (il faut avoir soin de refroidir le mélange). Ce sel, recristallisé dans l'alcool, est en aiguilles jaunâtres. Distillé, il donne de l'oxyde de carbone, du sulfure de butyle et du sulfure de potassium.

Le sel de sodium ressemble au précédent ; il est extrêmement soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'alcool étheré.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 972. — 1872, n° 18.

Butylxanthate d'éthyle $\begin{smallmatrix} \text{C}^4\text{H}^9\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{S} \end{smallmatrix} > \text{CS}$. L'iodure d'éthyle agit à 100° sur le butylxanthate de potassium. Le produit, précipité par l'eau, forme un liquide jaune, d'une odeur désagréable, bouillant à 227-228°; densité à 17°=1,003.

Butylxanthate de butyle $\begin{smallmatrix} \text{C}^4\text{H}^9\text{O} \\ \text{C}^4\text{H}^9\text{S} \end{smallmatrix} > \text{CS}$. Se prépare comme le précédent. Densité à 12°=1,009. Il bout à 247-250°.

Butylxanthate d'amyle. Sa formation n'a lieu qu'à 140°. Il bout à 265-270° en se décomposant en partie.

Dioxysulfocarbonate de butyle $(\text{C}^4\text{H}^9\text{O}.\text{CS})^2\text{S}^2$. Liquide jaune, dense et oléagineux, qui se produit par l'action du chlore sur la solution aqueuse de butylxanthate de potassium. Il ne se concrète pas à -10° et ne distille pas sans altération. Le sodium transforme cette combinaison en butylxanthate. Traité par l'ammoniaque ou par une ammoniaque composée, il en donne le butylxanthate en même temps que de l'uréthane sulfurée.

Butyluréthane monosulfurée $\text{C}^4\text{H}^9\text{O}.\text{AzH}^2.\text{CS}$. Elle cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en grandes tables rhombiques jaunâtres, fusibles à 36° et se décomposant par la distillation en acide cyanique et mercaptan butylique.

Phénylbutyluréthane monosulfurée $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^4\text{H}^9\text{O} \\ \text{C}^6\text{H}^6\text{Az} \end{smallmatrix} \right\} \text{CS}$. Lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre équivalents égaux d'aniline et de dioxysulfocarbonate de butyle, en solutions éthérées, il se sépare du soufre et le liquide filtré fournit par l'évaporation de la phénylbutyluréthane sulfurée, mélangée de diphénylsulfurée résultant d'une réaction secondaire, qu'on peut éviter en empêchant l'élévation de température et en ajoutant, après la séparation du soufre, une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la moitié de l'aniline employée.

La phénylbutyluréthane sulfurée, cristallisée dans l'éther, fond à 75° et se volatilise entièrement au bain-marie; sa saveur est amère et son odeur agréable.

Sur le sulfhydrate de butyle; par M. E. MYLIUS (1).

L'acide azotique de 1,30 de densité agit sur le mercaptan isobutylique en donnant principalement de l'acide isobutylsulfureux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 978. — 1872, n° 18.

$C^4H^9(HSO^3)$. Il se forme en même temps une petite quantité d'un produit oléagineux, déjà signalé par Humann.

L'acide, évaporé au bain-marie, se prend dans le vide sec en une bouillie cristalline. Ses sels sont très-solubles.

Butylsulfite d'argent $C^4H^9(AgSO^3)$. Lamelles inaltérables à la lumière, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Butylsulfite de baryum $(C^4H^9)^2BaS^2O^6$. Très-soluble; l'alcool le précipite de sa solution concentrée en fines aiguilles blanches.

Le sel de plomb n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Le sel de cuivre forme de fines lamelles vertes.

**Sur un polymère de l'aldéhyde isobutylique; par
M. G. A. BARRAGLIA (1).**

Ce polymère a été obtenu accessoirement dans la réaction du chlore sur l'aldéhyde isobutylique. Celle-ci avait été obtenue par une oxydation ménagée de l'alcool isobutylique. Traitée par le chlore, elle donne après un quart d'heure un corps cristallin blanc, se déposant dans l'alcool en fines aiguilles soyeuses, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Ce corps fond à $59-60^\circ$ et se concrète à $50-51^\circ$. Il se volatilise avec la vapeur d'eau et se sublime sans altération. Sa composition est représentée par la formule C^4H^8O . Sa densité de vapeur, prise dans l'essence de térébenthine, fut trouvée égale à 105,5 ($H=1$); la molécule triple de l'aldéhyde exige le nombre 108. C'est donc de la *para-isobutylal-déhyde* $C^{12}H^{24}O^3$.

Sur un éther de l'acide pyruvique; par M. A. OPPENHEIM (2).

Le pyruvate d'éthyle ne se produit pas par l'action de l'acide chlorhydrique ou sulfurique sur un mélange d'alcool et d'acide pyruvique. Le pyruvate d'argent, qui se précipite à l'état gélatineux, fut séché par expression, puis dans le vide. Traité à 100° par l'iodure d'éthyle étendu d'éther, il ne donne que des produits sirupeux de condensation. Le résultat est plus satisfaisant avec l'iodure de méthyle. Une partie de l'acide pyruvique est régénéré; lorsqu'on neutralise celui-ci par du carbonate sodique, il se sépare un liquide limpide qui, séché et rectifié, distille principa-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 4052. — 1872, n° 19.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 4051. — 1872, n° 19.

lement à 134-137°. C'est le pyruvaté de méthyle $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CO}^2\text{CH}_3$. Sa densité à 0° est égale à 1,154. Il s'échauffe avec le bisulfite de sodium; mais on n'a pas pu isoler de combinaison.

Sur les acides parathionique et thioamylique qui se rencontrent dans les eaux-mères de la coralline ; par M. A. COMMAILLE (1).

L'acide parathionique (isomère de l'acide sulfovinique (2) se rencontre, suivant M. Alfraise, dans les eaux mères de la coralline préparée par le phénol, l'acide oxalique et l'acide sulfurique. L'auteur a également rencontré dans ces eaux mères l'isomère de l'acide sulfamylique, isomère qu'il nomme *acide thioamylique*.

Les eaux mères, débarrassées entièrement de coralline, sont portées à l'ébullition avec de la litharge, le liquide est filtré bouillant dans de l'eau froide; il se précipite ainsi des flocons rouges renfermant du plomb. On filtre de nouveau et l'on concentre; le parathionate de plomb cristallise en premier lieu, puis le thioamylate.

Parathionate de plomb $2\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^7\text{S}^2, 3\text{PbO} + 4\text{HO}$ (équivalents). Tables rhombiques; l'eau le décompose en un sel plus soluble et en un sel basique insoluble, blanc et nacré. Les analyses de l'auteur laissent à désirer. Le sel plus soluble, provenant de l'action de l'eau, cristallise en prismes allongés groupés en étoiles. L'auteur compare ses analyses à la formule $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^7\text{S}^2, \text{PbO}, \text{HO}$, mais ici encore il y a des écarts trop considérables.

On a obtenu deux sels de soude : l'un sesquibasique, l'autre monobasique.

Thioamylate de plomb $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{S}^2, \text{PbO}, \text{HO}$. Longues aiguilles soyeuses très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Saveur sucrée et amère.

Sel de baryum $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{S}^2, \text{BaO}, \frac{1}{2}\text{HO}$. Prismes obliques carrés ou rectangulaires.

Sel de potassium. Sel blanc, amer, anhydre, insoluble dans l'éther. Prismes obliques terminés par des pointements.

Sel d'ammonium $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{S}^2, \text{AzH}^4\text{O}$. Prismes rectangulaires obliques, très-solubles.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, 1630.

(2) M. Erlenmeyer a démontré récemment que cet isomère n'existe pas. (*Voy. Bull. soc. chim.*, t. XVIII, p. 120.) Nous croyons les résultats de l'auteur très-contestables. (*Rédaction*.)

Sel de zinc. Saveur métallique et amère; prismes obliques très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu.

Acide thioamylique. Longues aiguilles feutrées, très-déliquescentes. Chauffé, il ne fond ni ne se sublime. Il est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très-peu dans l'éther. Une ébullition prolongée l'altère. Sa saveur est amère.

L'acide thioamylique est beaucoup plus stable que son isomère.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Recherches sur les ferments non organisés; par M. J. HUFNER (1).

Sur le principe actif du pancréas. — Pour retirer le ferment d'un organe quelconque, il faut, suivant M. von Hittich (2), éliminer soigneusement le sang, faire macérer pendant longtemps en morceaux aussi petits que possible dans de l'alcool absolu d'abord et, après expulsion de celui-ci, dans de la glycérine. L'alcool déshydrate et coagule l'albumine soluble. Ce n'est qu'après une action prolongée pendant plusieurs jours qu'on doit filtrer la solution glycérique et qu'on doit précipiter le liquide filtré par de l'acool. On obtient ainsi la substance pulvérulente, renfermant encore de l'albumine qu'on élimine en redissolvant la poudre sèche dans de la glycérine et en précipitant l'extrait par l'acool. Le dépôt alors ne renferme plus que des traces d'albumine.

En suivant cette marche, l'auteur a extrait du pancréas du bœuf une substance amorphe blanche, pulvérulente, contenant du soufre, de l'azote, et un peu de chlorure de sodium et de phosphate de magnésie. Ce corps transformait en peu de temps à la température ordinaire l'empois d'amidon en sucre; la fibrine, bouillie ou non, à 30°, était peu à peu attaquée, et enfin digérée. Quelques grains suffisaient pour acidifier au bout d'une demi-journée de l'huile d'olive neutre additionnée d'un peu d'eau.

L'auteur a voulu s'assurer si la matière extraite du pancréas était un mélange de trois corps différents ou une combinaison unique possédant les trois propriétés signalées plus haut.

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. v, p. 372. — 1872.

(2) *Pflüger's Archiv*, t. II, p. 197 et t. III, p. 339 à 352.

A cet effet, il a comparé les résultats que donne l'analyse de produits provenant d'une série de différentes préparations.

Les analyses de la substance provenant de quatre préparations différentes ont donné pour le carbone des nombres variant de 40,5 à 41, 5 %; pour l'hydrogène, de 6,45 à 6,95; pour l'azote, de 13,32 à 13,64. Elle a laissé 8,22 % de cendres.

Au point de vue chimique, ces résultats ne satisfont pas parce que le poids moléculaire des substances en question étant élevé, les différences d'un dixième ont déjà une influence notable sur la formule.

Au point de vue physiologique, il est intéressant de voir que chez les individus différents, ne se trouvant pas dans les mêmes conditions de nutrition, mais appartenant à la même espèce, la matière soluble dans la glycérine a sensiblement la même composition.

Lorsqu'on fait de nouveau digérer la masse pulvérulente avec de la glycérine, il faut un certain temps et une agitation prolongée pour en redissoudre une quantité notable. On précipite de nouveau cette poudre au moyen d'alcool éthéré.

Soumis à l'analyse, le produit a encore fourni des cendres, il renfermait du soufre et de l'azote, et jouissait des mêmes propriétés que la matière décrite plus haut. Les dosages ont donné 43,1 à 43, 6 % de carbone; 6,50 à 6,80 d'hydrogène; 13,80 à 14, 0 d'azote; 0,88 de soufre et 7,04 de cendres.

En comparant ces chiffres aux précédents, on voit que le produit purifié renferme moins de cendres. Cette diminution ne saurait rendre compte de la teneur en carbone; la matière organique semble donc avoir éprouvé une modification.

La matière se dissout lentement dans l'eau et les réactions de sa solution aqueuse ressemblent à celles des solutions d'albumine. Les solutions aqueuse et glycérique se coagulent par la chaleur. L'acétate neutre de plomb, le nitrate mercurique, le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent fournissent des précipités blancs volumineux. Le ferrocyanure de potassium avec l'acide acétique produit d'abord un faible trouble puis un précipité floconneux. L'iodure double de potassium et de mercure agit de même. L'acide tannique donne immédiatement un précipité. Chauffé avec de l'acide azotique concentré, le corps se colore en jaune et après addition d'ammoniaque, en orange foncé. Après l'ébullition avec la soude, le liquide devient violet par l'ad-

dition de quelques gouttes de sulfate de cuivre, et donne avec le réactif de Millon la coloration caractéristique.

Ce qui distingue surtout la matière extraite du pancréas de l'albumine précipitée par l'alcool, c'est qu'elle reste soluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe la solution glycérique additionnée d'un peu d'eau graduellement jusqu'à 9°; elle louchit et il y a précipitation de flocons déliés; si on filtre on a une liqueur dans laquelle l'alcool fort précipite une autre substance, d'abord résineuse, mais qui, après un séjour de plusieurs jours sous l'alcool, devient grenue.

La matière floconneuse est d'abord traitée par l'eau, ensuite par l'alcool et enfin desséchée dans le vide. A l'état sec, elle constitue une matière grise granulée. Elle renferme 47,36 de carbone, 7,24 d'hydrogène, 15,05 d'azote, 30,05 de soufre et d'oxygène et 0,26 de cendres.

L'autre substance que l'alcool précipite dans la liqueur filtrée a une composition différente; elle contient: carbone, 40,25; hydrogène, 7,69; azote, 9,60; soufre, 0,71 et cendres, 9,86:

Ces deux matières ne sont pas les parties constitutives d'un mélange, mais les produits de décomposition d'un seul ou plusieurs ferments qui sont détruits lorsqu'on chauffe la solution glycérique aqueuse. Les nouveaux corps se combinent peut-être avec les éléments de la glycérine ou de l'eau.

Remarques sur les ferments susceptibles de digérer la fibrine et sur leur origine. — L'auteur a réussi à extraire des glandes salivaires ainsi que des poumons, d'après le procédé de M. von Wittich, des substances qui digèrent la fibrine aussi bien que le ferment dérivé du pancréas; de plus, ils ont la propriété diastatique, ce qui les rapproche encore plus dudit ferment.

Ces corps sont aussi blancs que le ferment du pancréas, principalement si l'on fait usage des glandes salivaires du porc; l'auteur nomme provisoirement cette matière *ptyaline*. Soumise à l'analyse, elle a fourni 42,83 à 43,13 de carbone; 7,73 à 7,99 d'hydrogène; 11,86 d'azote et 6,1 de cendres.

L'auteur a pu extraire aussi du fromage en putréfaction un ferment analogue, ayant la propriété de digérer la fibrine et doué du pouvoir diastatique. L'analyse a fourni: carbone, 40,04 %; hydrogène, 7,01; cendres, 9,62.

On remarquera l'analogie de composition avec la pancréatine non purifiée. (Voir plus haut.)

Lorsqu'on se demande quelle est l'origine de ce ferment, on arrive à admettre que ce n'est pas une matière albuminoïde ordinaire; sa composition l'indique aussi; car on ne saurait attribuer au hasard le fait que la composition centésimale des préparations examinées par l'auteur, diffère notablement de la composition des matières albuminoïdes. Voici les nombres qu'on obtient après la correction relative aux cendres :

	Ferment purifié du pancréas.	Ferment des glandes salivaires.	Ferment du poumon.	Ferment du fromage.
Carbone...	46,57	45,79	46,01	44,24
Hydrogène.	7,17	8,37	8,02	7,74

L'émulsine des amandes, d'après l'analyse de M. Buckland Bull (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 145 à 161), a une composition moyenne qui la rapproche plus des corps précédents que des substances albuminoïdes : carbone, 43,06; hydrogène, 7,20; azote, 11,52; soufre, 1,25; oxygène, 36,97. Si on compare ces nombres avec les suivants : ferment du pancréas : carbone, 46,57; hydrogène, 7,17; azote, 14,95; soufre, 0,95; oxygène, 30,36; albumine d'œuf de poule : carbone, 53,4; hydrogène, 7; azote, 15,6; soufre, 1,6; oxygène, 22,4, on reconnaît que tous les ferments dont la composition est connue jusqu'à ce jour diffèrent essentiellement des matières albuminoïdes, et comme ils renferment tous plus d'oxygène, leur molécule, qu'elle soit plus grande ou plus petite que celle de l'albumine, dérive principalement par oxydation de la molécule albuminoïde.

De l'influence des sels de potasse sur la fermentation alcoolique;
par M. C. KNAPP (1).

D'après les expériences de l'auteur, la fermentation du sucre sous l'influence de la levûre est activée par l'addition d'une petite quantité de sels de potasse, tandis qu'elle est entravée par l'addition d'une plus grande quantité de ces derniers.

Les sels de soude, dans les mêmes conditions produisent une accélération beaucoup moins prononcée et ils exercent déjà une action retardatrice à une dose où les sels de potasse agissent encore d'une manière favorable.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 65. — 1872, n° 7.

Les sels ammoniacaux exercent une action accélératrice comme les sels potassiques, mais d'une manière beaucoup moins prononcée.

Le phosphate PO^4HNa^2 arrête complètement la fermentation, ce qui tient à ce que ce sel empêche l'inversion du sucre. En général tous les sels à réaction alcaline produisent cet effet. Avec le phosphate potassique, cependant, la fermentation se rétablit après quelque temps, sans doute, après que le sel s'est saturé d'acide carbonique.

La strychnine et la quinine retardent ou empêchent l'inversion du sucre d'une manière très-notable.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur un nouvel hydrocarbure, l'abiétène; par M. W. WENZEL(1).

Cet hydrocarbure est le résultat de la distillation des térébenthines exsudées par un pin de Californie, le *Pinus sabiniana* DOUGAL. L'essence brute est fluide et incolore et ne nécessite qu'une seule rectification. Son emploi s'est assez développé comme essence à détacher les étoffes et elle a été répandue dans le commerce sous les noms d'*abiétène*, d'*érasine*, d'*aurentine*, de *théoline*, etc.

L'abiétène, soumis à la rectification, fut partagé en plusieurs portions. Le premier sixième passa à 101° , puis le thermomètre s'éleva lentement jusqu'à 104° , température à laquelle les 5/6 environ avaient distillé; la dernière portion passa entre 105 et 115° , puis il resta un liquide brun (environ 1/17 de produit primitif) qui, évaporé dans une capsule, laissa une petite quantité de résine solide. Une nouvelle rectification des diverses portions, donna une nouvelle quantité de produit à 101° . L'essence passant à cette température est incolore, fluide, d'une odeur rappelant un peu l'orange; d'une densité égale à 0,694 à $16^\circ 5$, facilement inflammable. L'alcool fort en dissout 1/5 de son volume. Elle n'absorbe pas l'acide chlorhydrique; l'iode et le brome s'y dissolvent. L'acide azotique de 1,4 de densité ne l'attaque qu'à l'ébullition.

(1) Wittstein's Vierteljahrschrift, t. XXI, p. 545. — Chemisches Centralblatt, t. III, p. 712.

L'acide sulfurique ne la modifie ni à froid ni à chaud; il en est de même du potassium.

L'abiétène absorbe beaucoup de chlore en dégageant de l'acide chlorhydrique; le produit a la consistance de la glycérine, une densité égale à 1,666; il est soluble dans l'alcool chaud. La distillation décompose le produit éthéré en donnant à 260° beaucoup d'acide chlorhydrique, des matières brunes et un résidu charbonneux.

L'abiétène dissout abondamment les essences et les huiles grasses, sauf l'*huile de ricin*, ce qui permet de reconnaître les falsifications. Il dissout la moitié de son poids de baume du Canada. L'addition d'une plus grande quantité d'abiétène à la solution en sépare la partie résineuse; la même chose arrive à peu près avec le baume du Pérou. La vapeur d'abiétène agit comme anesthésique; elle tue les insectes.

L'auteur ne dit rien de la composition de l'abiétène.

Sur l'essai du baume du Pérou; par M. H. HAGER (1).

Lorsqu'on agite vivement 2 à 3 cc de baume du Pérou, avec 6 à 8 cc, d'essence de pétrole, le mélange se sépare par le repos en une couche brun noir et une couche limpide et incolore ou un peu jaunâtre, facile à décanter. Si le baume du Pérou est falsifié, cette couche est ou colorée ou trouble et le produit visqueux qui se sépare est plus fluide, ce qui rend plus difficile la décantation; quelquefois le résidu brun est pulvérulent.

Recherche de l'alcool dans les huiles essentielles; par M. R. BOETTGER(2).

Le procédé de l'auteur repose sur la propriété de la glycérine anhydre de se dissoudre dans l'alcool, sans se mélanger aux essences. On agite vivement dans un tube gradué l'essence à examiner avec son volume de glycérine de 1,25 de densité. Par le repos, le mélange se sépare de nouveau en deux couches. La glycérine beaucoup plus dense se sépare rapidement, et si l'essence est mélangée d'alcool, celui-ci se dissoudra dans la glycérine, ce qui se reconnaîtra à l'augmentation de volume de cette

(1) *Pharmaceutische Centralhalle*, t. XIII, p. 393.

(2) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 742.

dernière, augmentation de volume qui donnera en même temps la proportion d'alcool ajouté à l'essence.

Apprêt à la gomme-laque (1).

La gomme laque est pulvérisée, puis versée dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque et l'on porte le tout à l'ébullition au bain-marie, jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale ait complètement disparu. On ajoute alors une nouvelle quantité de la solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque et on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la gomme laque forme une masse solide et spongieuse. Cette masse spongieuse est soluble dans l'eau pure bouillante. Après le refroidissement il reste à la surface de la solution une espèce de cire ou de savon que l'on sépare facilement par filtration.

Cette solution versée sur une étoffe, sur du papier, etc., sèche rapidement et laisse une couche de gomme laque très-mince, cohérente et possédant un beau lustre. Cette solution ne peut être employée que pour apprêter des étoffes de couleur foncée; car elle est généralement colorée malgré que l'on ait employé de la gomme laque blanchie.

Ponceau de fuchisne sur coton (2).

Cette teinture s'obtient en plongeant 5 kilogrammes de coton filé, pendant quelques heures, dans une décoction bouillante de 750 grammes de curcuma et de 259 grammes de bon sumac, on relève et on ajoute au bain 250 à 375 grammes d'acide sulfurique, on passe 4 à 5 fois puis on laisse en repos pendant une heure. Après lavage, on a ainsi un jaune vif et pur sur le coton. En passant ce coton jaune dans un bain chauffé de 12° à 18° de fuchisne jaune, on obtient un beau ponceau. Le coton est torré et séché dans des chambres froides.

En mélangeant au curcuma une certaine quantité de flavine, on produit une couleur plus pure.

Enfin un troisième procédé consiste à teindre d'abord le coton en jaune avec le curcuma et l'acide sulfurique, à le laver et le mordancer dans un bain récent de tannin, puis le passer dans un bain tiède de fuchisne. Il est préférable pourtant de n'employer

(1) *Moniteur de la teinture*, n° 22. — 20 novembre 1872.

(2) *Moniteur de la teinture*, n° 22. — 20 novembre 1872.

qu'un bain de fuchine complètement froid, la couleur est plus claire, mais souvent plus inégale.

Bleu Nicholson sur peaux (1).

Les bleus d'aniline ne donnent pas sur peaux des nuances aussi unies que les autres couleurs de même nature, et ils ont une tendance à cuivrer.

Les bleus alcalins ne présentent pas ces inconvénients.

Pour appliquer cette matière colorante, on purge d'abord bien complètement les peaux mégissées, en les foulant fortement dans un baquet d'eau, on les étend sur les planches et lorsqu'elles sont sèches, on étend à la brosse la dissolution de bleu alcalin ; lorsque la peau commence à bien s'en imbiber, on ajoute à la couleur une très-petite quantité d'acide sulfurique, on continue de brosser ; on ajoute encore de l'acide, mais en quantité suffisante pour développer la nuance, et on termine par le même moyen jusqu'à ce qu'elle soit obtenue.

La dissolution de matière colorante doit être seulement tiède. On peut alors laver les peaux, ce n'est qu'après ce lavage que l'on doit les renourrir ou les passer à la pâte. Il est encore avantageux d'épaissir un peu la dissolution de bleu par de l'amidon qu'on y fait cuire ; on y ajoute un peu de borax.

Dans le procédé de teinture dit au baquet, on teint dans le bain de couleur les peaux boursées, bien purgées à l'avance, et à la fin de l'opération on ajoute de l'acide au bain ; mais pour avoir des teintes bien unies avec ce procédé, il faut souvent teindre en deux ou trois passages et poncer chaque fois.

Coloration des bois (2).

Les bois peuvent être généralement colorés directement, il est pourtant préférable de les débarrasser des matières colorantes qui y adhèrent en les traitant par une solution composée de :

0 k. 500 chlorure de chaux.
0 » 060 carbonate de soude.
6 » eau.

(1) *Moniteur de la teinture*, n° 24. — 20 décembre 1872.

(2) *Moniteur de la teinture*, n° 24. — 20 décembre 1872.

dans laquelle, on les laisse séjourner une demi-heure environ. Après ce temps, ils sont blanchis, pour les débarrasser des traces de chlorure de chaux, on trempe les bois dans une solution d'acide sulfureux puis on les lave à l'eau pure.

Rouge. Le bois ayant subi le traitement précédent est abandonné dans une solution de 30 grammes de savon de Marseille dans un litre d'eau, après quoi on le passe dans une solution plus ou moins étendue de fuchisne, de manière à obtenir la nuance désirée. Toutes les couleurs d'aniline s'appliquent très-bien sur le bois. Avec la cochenille on obtient encore de très-beaux rouges éclatants. Dans un litre d'eau que l'on maintient pendant trois heures à l'ébullition on ajoute 60 grammes de cochenille finement pulvérisée, puis on enduit les bois avec cette solution. Après la dessiccation, on donne une couche de chlorure d'étain étendu, auquel on ajoute un peu d'acide tartrique (30 grammes de chlorure d'étain et 15 grammes d'acide tartrique dans 1,000 grammes d'eau) en substituant à la cochenille le quercitron (30 grammes de quercitron par litre d'eau), on peut, en conservant comme mordant le chlorure d'étain, amener les nuances du jaune par tous les tons d'orange jusqu'à l'écarlate intense.

Violet. On traite le bois dans un bain qu'on prépare avec 125 gr. d'huile d'olive, 125 gr. de soude caustique et 1,500 gr. d'eau bouillante. Au sortir de ce bain, le bois est teint en rouge d'aniline, auquel on ajoute une quantité correspondante de sel d'étain.

Bleu. Même traitement que pour le violet en baignant dans un bain de bleu d'aniline, ou après un mordantage en acétate d'alumine en teignant dans un bain de carmin d'indigo.

Vert. Les bois sont mordancés dans un bain d'acétate d'alumine marquant 1° Baumé puis teints dans une décoction de graine de Perse et de carmin d'indigo, dont les proportions relatives déterminent la nuance du vert.

Jaune. On teint les bois avec le curcuma ou le quercitron après les avoir mordancés à l'acétate d'alumine.

Brun. On obtient la nuance brune sur bois en plusieurs nuances, en mordant avec le chromate de potasse et en appliquant ensuite une décoction de bois jaune de campêche ou de bois rouge.

Gris. Les gris se produisent en plongeant les bois dans une solution faite avec 500 gr. d'orseille dans 4 litres d'eau bouillante, puis en les plongeant avant qu'ils soient secs dans un bain d'azotate de fer de 1° Baumé.

Noir. Les bois sont abandonnés pendant 24 heures dans une solution composée de 250 grammes de campêche, 20 litres d'eau bouillante, 30 gr. de sulfate de cuivre.

Après ce temps, on les laisse sécher longtemps au contact de l'air, puis on les introduit pendant 12 heures dans un bain d'azotate de fer à 4° Baumé. Si le noir n'était pas assez intense, il suffirait de traiter de nouveau les bois pendant quelques heures dans une décoction de campêche.

Méthode pour déterminer la valeur des couleurs d'aniline;

par A. MULLER (1).

Cette méthode consiste à comparer sur des plaques de verre les pellicules minces laissées par l'évaporation d'une solution alcoolique de matière colorante, mélangée avec une dissolution de collodion. La solution, type normal, se prépare en dissolvant 12 grammes de coton-poudre dans 699 centimètres cubes d'éther et on ajoute 350 centimètres cubes d'alcool d'une densité de 0,8156; on introduit cette solution dans un flacon construit d'après le principe de la burette de Gay-Lussac et on la conserve dans l'obscurité pour empêcher toute décomposition et volatilisation de l'éther et de l'alcool. Pour déterminer le pouvoir colorant d'une substance soluble dans l'alcool, de la fuchisine par exemple, soit cristallisée, soit en pâte ou en solution, on procède comme il suit :

On pèse 0^{gr}. 2 d'un échantillon de matière colorante de qualité connue et on les introduit dans un flacon de 120^{cc} environ, bouché à l'émeri. On y verse aussi vite que possible, au moyen de la burette, 100^{cc} de collodion normal; on bouche et on agite fortement plusieurs fois. Il faut éviter d'opérer à une température supérieure à 25-30°. On s'assure au moyen d'une baguette de verre que l'on frotte au fond du flacon que la dissolution est complète. On verse alors rapidement le liquide sur le bord supérieur d'une plaque de verre bien propre et bien transparente. Pour que toutes les couches soient égales, on donne à la plaque un angle de 60 degrés, en l'appuyant sur une des faces d'un prisme triangulaire en bois à base équilatérale; ce prisme est vissé sur la table de travail, et on l'entoure de rigoles munies de trous par lesquels l'exoédant de collodion s'écoule dans des vases placés au-dessous. Quand la pellicule est sèche, on n'en conserve sur la plaque qu'un morceau

(1) *Moniteur scientifique*, 365^e livr. — Mai 1872.

régulier, et on enlève le reste au moyen d'un linge mouillé. La plaque ainsi préparée doit servir de point de comparaison. On préparera ainsi des plaques types avec toutes les couleurs dérivées du goudron de houille, solubles dans l'alcool. L'acide picrique et le binitronophtol ne peuvent cependant pas être essayés par cette méthode; ils cristallisent quand on fait sécher le collodion.

Pour faire l'essai d'une couleur d'aniline par cette méthode, on pèse 0^{gr}. 2, de matière à essayer, on les introduit dans un flacon bouché à l'émeri d'une capacité de 120^{cc}, et on ajoute 50^{cc} de collodion normal et on agite jusqu'à ce que la solution soit complète. Si la matière colorante est aussi pure que l'échantillon type, il faudra encore 50^{cc} de collodion pour que la pellicule produite ait la même intensité que la pellicule type; en d'autres termes, le nombre de centimètres cubes de collodion normal à ajouter à cette première solution pour que la plaque soit de même intensité que la plaque type, augmenté de 50 centimètres cubes, sera directement proportionnel à la valeur de l'échantillon.

Pour effectuer la comparaison, on fait tomber une goutte de collodion sur la plaque type à côté de la portion de pellicule réservée. La plaque doit être, pendant cette opération, soutenue sur le prisme. On ferme rapidement le flacon et on compare les deux pellicules lorsqu'elles sont sèches. Si la pellicule normale est la plus claire, on ajoute du collodion à l'autre solution jusqu'à ce que les deux pellicules soient de même intensité.

Noir d'aniline. Procédé de MM. JAROSSON et MULLER-PACK (1).

Ce procédé, comme les procédés déjà employés, a pour principe l'imprégnation des étoffes par un sel d'aniline et une oxydation ultérieure, mais cette oxydation au lieu de se produire dans des séchoirs ou des étuves au contact de l'air, a lieu dans des vases clos, en chauffant un peu plus que par les procédés usités actuellement. Pour teindre les tissus, on prépare une solution de chlorure ferreux, composé de :

Eau.....	10 litres.
Acide chlorhydrique...	10 kilogrammes.
Fer.....	3 kilogrammes.

et on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour que le liquide mar-

(1) *Moniteur de la teinture*, n° 20. — 20 octobre 1872.

que 12° B. On y plonge les matières à teindre pendant deux heures, puis on les laisse douze heures au contact de l'air.

D'un autre côté, on prépare une solution d'un sel d'aniline contenant par 30 kilogr. de matières à teindre :

Aniline..... 3 kilogrammes.
Acide chlorhydrique... 5 kilogrammes.

On dissout d'autre part 2^{kil}.100 de chlorate de potasse dans 30 litres d'eau bouillante.

On mélange ces deux dissolutions et on imbibes les fils et les tissus de façon à ce qu'ils en soient complètement imprégnés.

Les matières, au sortir du bain, sont chauffées pendant trois à cinq heures, en vase clos, d'abord à une température d'environ 30° que l'on porte peu à peu à 50°. Ce chauffage se fait dans une chaudière cylindrique close que l'on fait baigner dans un bain-marie, avec un mouvement de rotation.

Au sortir de l'appareil, le noir doit être développé; on laisse alors les tissus reposer en tas pendant quelques heures.

Le noir se fixe au moyen d'une dissolution de bichromate de potasse, on adoucit les fils ou tissus dans un bain blanc huileux.

Pour faire virer le noir au bleu, on peut encore passer les étoffes dans l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, puis rincer à l'eau, et au besoin l'immerger dans une eau légèrement alcaline.

Revue des Brevets français.

94066. — *Découverte des propriétés et application à l'agriculture d'un résidu considéré jusqu'à ce jour comme sans valeur.*
KNAB et DEPOISSON, 1^{er} février 1872.

Dans ce procédé, les inventeurs remplacent la soude dans la fabrication du papier par les ligneux, par la potasse, les eaux mères séparées de la pâte à papier sont seulement évaporées et non calcinées, comme on le fait jusqu'à présent. La matière résultant de l'évaporation constitue un engrais renfermant :

1° Toute la matière organique extraite des plantes, que l'on n'a pas détruite par l'incinération;

2° L'azote contenu dans cette matière organique non détruite et pouvant s'élever à 2 %;

3° La potasse tout entière employée pour le lessivage et qui conserve sa valeur dans l'engrais ; puisqu'on n'en perd pas par une révivification ;

4° La potasse et l'acide phosphorique extraits desdites plantes ;

94073. — *Perfectionnements dans les fournaies pour le puddlage et autres traitements du fer et dans les moyens et agencements à employer à cet effet.* MACKINTOSH, 13 décembre 1871.

94080. — *Perfectionnements dans les engrais artificiels.* AMES, 5 février 1872. (Voir la *Revue des brevets anglais*, n° 3409, t. XVIII, page 381.)

94091. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des fusées de mines et aux machines ou appareils qui s'y rapportent.* JAMES, 6 février 1872.

Ce brevet comprend :

1° La fabrication de l'enveloppe des fusées en tressant des fils ordinaires ou métalliques à l'aide d'un métier à lacet tubulaire ;

2° L'appareil d'alimentation automatique pour remplir de poudre ou de tout autre composé explosif l'intérieur des fusées ;

3° Les modifications apportées aux métiers à lacets tubulaires, pour rendre ceux-ci applicables à la fabrication des fusées.

94093. — *Préparation de l'engrais humain par la dessiccation.* LABARRE, 5 février 1872.

Ce procédé consiste à convertir les matières fécales en produits secs dans un délai de 24 heures. Les matières fécales provenant de vidanges sont séparées dans un bac en tôle, ayant un double fond garni d'un feutre ou tout autre tissu ou matière filtrante. Ce double fond est mis en communication avec un appareil pouvant faire le vide, la partie liquide est ainsi rapidement enlevée ; la matière solide est alors placée sur des plaques sur une épaisseur de 2 ou 3 centimètres, et séchée dans une étuve bien ventilée jusqu'au point où le produit, sec et mis en tas, n'est plus susceptible de fermenter.

94094. — *Application industrielle des récipients connus, tels que tubes métalliques, vessies, parchemins, caoutchouc, gutta, pour la vente des couleurs vitrifiables broyées à l'eau et à l'essence.* LACROIX, 25 janvier 1872.

Les couleurs vitrifiables sont préalablement broyées à l'eau jusqu'à ce qu'elles soient réduites en poudre impalpable, puis rebroyées avec de l'essence maigre de térébenthine et ensuite épaissies au degré voulu pour un emploi commode au pinceau, par de l'essence grasse et quelques gouttes d'essence de lavande au besoin. Les proportions de l'essence grasse varient un peu suivant la composition des couleurs.

Lorsque les couleurs sont arrivées à la consistance convenable, on les introduit dans les récipients choisis à cet effet, où elles doivent être mises le mieux possible à l'abri du contact de l'air.

L'avantage des couleurs ainsi préparées est de mettre industriellement et à un prix relativement modique entre les mains des artistes des couleurs qu'ils peuvent employer immédiatement.

94100. — *Mode de préparation de la filasse d'Alfa (Sparte).*
DE MONTEBELLO, 5 février 1872.

Pour arriver au résultat voulu, l'inventeur fait subir au produit brut neuf opérations successives qui sont :

1° Coupage des queues au moyen d'un hache-paille.

2° Brunissage et attendrissement des tiges. — Cette opération se décompose en trois autres savoir :

Trempage des poignées pendant 24 heures dans une lessive alcaline à froid.

Action de la vapeur pendant 2 heures, jusqu'à ce qu'elles aient pris une teinte d'un brun jaunâtre.

Égouttage et séchage.

3° Broyage. — Se pratique en faisant passer les tiges dans toute leur longueur de façon à les aplatir le plus possible sans arracher ni couper les fibres, entre des cylindres. La présence du savon facilite cette opération et abrège les précédentes.

4° Rouissage. — Consiste à soumettre l'alfa ayant subi les traitements précédents dans des sacs pendant 24 heures dans une eau alcaline.

5° Lessivage. — Se fait à chaud dans des lessives légèrement alcalines qu'on entretient constamment au même degré.

6° Ringage. — Se fait à l'eau ordinaire.

7° Séchage. — A l'air ou au moyen d'essoreuses.

8° Peignage. — Au moyen d'une machine à peigner ordinaire.

9° Assouplissage. — A l'aide d'un système de laminoir.

Dans cet état, l'alfa peut être employé directement pour la pâte à papier, à carton, etc., etc.

94108. — *Perfectionnements dans les piles galvaniques.* WEBER
6 février 1872.

Ces perfectionnements consistent :

1° Dans l'emploi et l'application de la plombagine dans la construction des éléments de batteries électriques en général, soit comme électrode ou comme corps réducteur en présence des oxydes et dans certaines solutions oxygénées.

2° Un rebord (cercle ou couvercle) que porte à son bord supérieur le vase poreux, et destiné à couvrir la surface du vase extérieur.

3° Le montage des piles galvaniques dites *portatives*, en substituant au vase poreux un sac de même forme cylindrique, en drap, en toile, en membrane ou en étoffe, lequel est placé dans un vase protecteur et entouré de sciure de bois saturée du liquide excitateur (solution saturée de sel ammoniac).

4° L'emploi et l'application du procédé préservatif qui consiste à galvaniser, à étamer ou à revêtir le fer d'une couche mince d'un métal propice, et d'enduire cette couche avec du mercure.

94116. — *Perfectionnements dans la combustion des hydrocarbures et dans les appareils qui s'y rapportent.* CALDWELL, 6 février 1872.

La disposition des appareils décrits dans ce brevet permet d'appliquer l'emploi des carbures au chauffage des chaudières à vapeur, etc., etc,

94119. — *Perfectionnements apportés au traitement des solutions saccharines dans la fabrication du sucre,* DUNCAN et les sieurs NEWLANDS, 8 février 1872. (Voir la Revue des brevets anglais, n° 2090 ; t. xvii, page 379.)

94132. — *Système d'épuration de l'essence de térébenthine,* LESTAGE, 21 février 1872.

L'épuration de l'essence de térébenthine s'obtient très-facilement par un mélange de colle de poisson fine et de sel marin.

94139. — *Conservation des substances organiques animales ou végétales.* ROUSSEAU fils et COCHARD, 8 février 1872.

Ce brevet recommande l'emploi des sels de chaux solubles, entre autres l'acétate, le bicarbonate, le biphosphate et l'eau de

chaux. Les substances animales sont mises à digérer pendant un certain temps dans une solution d'acétate de chaux marquant 4 à 6° B, puis mise en tonneaux bien fermés. Il suffit, avant de les apprêter pour la consommation, de les laisser digérer dans l'eau tiède :

Ce procédé n'est autre que celui de M. Sacc.

94148. — *Appareil donnant directement de l'ammoniaque rectifiée avec les eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille ou de toute autre source.* BIOT, 27 février 1872.

Ce brevet contient la description d'un appareil permettant d'obtenir, en une seule opération, de l'ammoniaque liquide rectifiée même au titre de 28 à 30°. (Voir le brevet du même inventeur du 2 février 1872, décrit plus haut sous le n° 93883.)

94156. — *Perfectionnements dans la production des gaz inflammables tirés de la houille, du bois, de la tourbe et autres substances renfermant du carbone et de l'hydrogène.* ELMER, 10 février 1872.

94176. — *Extinction de la chaux hydraulique naturelle dans une chambre close et au sortir du four.* TROUILLET, 17 février 1872.

L'avantage qu'il résulte, suivant l'inventeur, d'éteindre la chaux dans des chambres closes au lieu de le faire, comme cela se pratique habituellement, sous des hangars couverts, consiste à éviter la production des grésiles et des morceaux et à obtenir un produit plus fin et plus homogène.

94178. — *Salaison des viandes.* BARBET, 12 février 1872.

Ce procédé consiste dans l'emploi d'une pompe pour injecter fortement la saumure dans les viandes à conserver.

94190. — *Appareil réfrigérant.* GRAVENSTINE et TAYLOR, 12 février 1872.

Il est décrit dans ce brevet une disposition spéciale d'appareil renfermant au centre une boîte à glace et permettant à l'eau glacée de s'écouler autour des carreaux amenant l'air, ainsi refroidi au centre de l'appareil.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. CLÉMENT, 16, rue Soufflot, est nommé membre résident.

M. C.-F. CHANDLER, Columbia collège, New-York, est nommé membre non résident.

La correspondance imprimée contient : *Recherches de chimie agricole effectuées au laboratoire de M. CAMPANI*, en langue italienne.

Nouvelles recherches sur le pyroxyle, par M. Seraphino PORONE, également en langue italienne.

De l'Urée, thèse de M. Marc BOYMOND.

Medico-chirurgical Transactions.

M. SCHUTZENBERGER rend compte des expériences qu'il a faites, avec la collaboration de M. Ch. RISLER, pour rendre applicable au dosage de l'oxygène dans le sang le procédé à l'hydrosulfite de sodium précédemment décrit.

En opérant dans l'hydrogène, et avec du sang étendu de 100 fois son volume d'eau privée d'oxygène au moyen de l'hydrosulfite, ils ont trouvé un excès d'oxygène par rapport à celui que donne directement la pompe avec le sang agité à l'air. Cet excès, dans les conditions de l'expérience, a été trouvé égal à une fois et demie environ celui que donne la pompe.

M. FRANCHIMONT annonce, pour prendre date, qu'en préparant l'acide bibromosuccinique à une température de 130 à 140°, il croit avoir obtenu les deux isomères de cet acide, qui peuvent être séparés par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Dans cette dernière opération, l'acide isodibromosuccinique se décompose en acide bromhydrique et acide bromomaléique. L'auteur a pu isoler l'acide bibromosuccinique à l'état de pureté. En fai-

sant réagir l'éther sodacétique sur l'acide bromomaléique, il a obtenu un acide qui paraît être l'acide aconitique.

Dans le but d'arriver à la synthèse de l'acide citrique, M. Franchimont a entrepris des expériences avec le bromomalate d'acide de sodium ; il cherche, en outre, à transformer l'acide aconitique en acide citrique.

M. Bourgoïn, à l'occasion de cette communication, dit qu'il a étudié l'action du brome sur l'acide succinique à des températures variant de 140 à 180°. Si l'on s'arrête vers 168°, on obtient de l'acide bibromosuccinique et une eau mère renfermant beaucoup d'acide bromhydrique et un acide qui est l'acide monobromosuccinique.

M. TOMMASI communique un travail fait en commun avec M. QUESNEVILLE sur l'action du zinc sur le chlorure d'acétyle. Le produit est un corps amorphe jaune, l'acétylide, $C^{16}H^{18}O^4$.

M. E. GRIMAUX a déterminé les points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique cristallisable. Par l'addition d'eau à ce dernier, le point de congélation descend jusqu'à -24° , ce qui correspond à une proportion de 37,5 d'eau pour 100 parties du mélange. L'addition de nouvelles quantités d'eau fait remonter le point de solidification.

M. GAUTIER rappelle que l'acide cyanhydrique présente des particularités analogues.

M. RIBAN entretient la Société de ses recherches sur les carbures de la série térébénique, et plus spécialement du térébène pur. Ce corps ne jouit pas des propriétés qu'on lui attribue communément. En effet, préparé par le procédé de M. Deville, il constitue un mélange de cymène passant de 175 à 177° (résultant de la combustion incomplète du térébène par l'oxygène de l'acide sulfurique) et de véritable térébène, bouillant à 155°, dénué de pouvoir rotatoire, se prenant par l'action de l'acide chlorhydrique en une masse cristalline de chlorhydrate de térébène, isomérique avec le chlorhydrate de térébenthène correspondant.

Le chlorhydrate de térébène est décomposé par l'eau froide, avec élimination d'acide chlorhydrique et formation d'un carbure cristallisé $C^{10}H^{16}$, inactif (β camphène). L'alcool absolu ou aqueux agit comme l'eau.

Le fractionnement des produits supérieurs au cymène fournit, de 190 à 220°, des liquides déposant par refroidissement une ma-

tière présentant l'odeur et les caractères extérieurs du camphre des laurinéés, fusible à 169° et identique ou isomérique avec cette substance.

L'étude de l'action de l'eau sur les divers chlorhydrates de la série térébique a permis à l'auteur d'établir l'isomérisie chimique des chlorhydrates de térébenthène, de camphène et de térébène.

M. MAUMENÉ annonce avoir obtenu de l'esprit de bois par la combustion incomplète du gaz des marais ; l'alcool méthylique se trouve en dissolution dans l'eau condensée. Il décrit l'appareil qui lui a servi pour cette expérience.

M. Maumené entretient ensuite la Société de la perte qu'éprouve une solution de salpêtre par une ébullition prolongée. On a toujours attribué, depuis Lavoisier, cette perte à un entraînement mécanique. L'auteur a constaté qu'elle est le résultat d'une décomposition et que la solution renferme de la potasse libre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré; par D. TOMMASI.

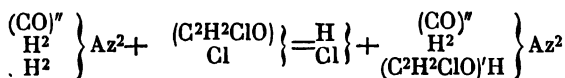
Ce composé, qui résulte de la substitution d'un atome d'acétyle monochloré C^2H^2ClO à un atome d'hydrogène dans l'urée, et que

je désignerai sous le nom de *chloracétylurée* $\left. \begin{array}{c} (CO) \\ H^2 \\ (C^2H^2ClO)H \end{array} \right\} Az^2$ se

produit par la combinaison directe de l'urée avec le chlorure d'acétyle chloré.

Pour préparer ce composé, on introduit dans un ballon à long col bien sec une molécule d'urée préalablement desséchée à 100° et une molécule de chlorure de chloracétyle pur. Le mélange des deux corps se fait sans dégagement de chaleur; mais bientôt il s'établit une vive réaction: la masse devient liquide, s'échauffe très-fortement et entre en ébullition; des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent, en même temps qu'une masse blanche, solide, s'attache contre les parois du ballon. On abandonne la réaction à elle-même, et lorsqu'elle est complètement terminée,

on chauffe le ballon pendant quelques heures au bain-marie, afin d'achever la réaction.



Le produit blanc qui recouvre les parois du tube est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide, exprimé entre des doubles de papier et dissous dans l'alcool bouillant; on filtre la solution alcoolique et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, la capsule se trouve tapissée de beaux cristaux légèrement colorés en jaune, que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool avec du noir animal.

La chloracétylurée cristallise en fines aiguilles incolores insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante.

L'alcool à 40° la dissout faiblement à froid, en assez grande quantité à chaud.

Chauffée au bain d'huile dans un tube à essai, elle commence à se décomposer vers la température de 160°; en même temps, une faible partie du produit non altéré se sublime et se dépose sur les parois froides du tube en fines aiguilles blanches et soyeuses.

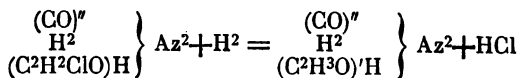
Chauffée sur une lame de platine, la chloracétylurée fond et dégage des vapeurs blanches.

L'acide nitrique fumant l'attaque à la température ordinaire avec dégagement de produits gazeux, parmi lesquels j'ai constaté la présence de l'acide carbonique.

L'acide azotique concentré la dissout très-peu à froid, en plus grande quantité à chaud, sans qu'il y ait décomposition. Il en est de même des acides sulfurique, chlorhydrique et acétique.

La chloracétylurée n'est précipitée ni par le nitrate mercurieux, ni par l'azotate d'argent.

Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur la chloracétylurée, au lieu d'obtenir de l'acétylurée et de l'acide chlorhydrique comme l'indique l'équation suivante :



on obtient un composé cristallisé très-soluble dans l'eau froide.

N'ayant pas encore à ma disposition une quantité suffisante de ce nouveau produit, il m'a été impossible d'en faire l'analyse.

L'analyse de la chloracétylurée a donné les résultats suivants :

	Calculé ($C^3H^5OCl^2Az^2$)	I	Trouvé	II
Carbone,	26,37	27,01		26,52
Hydrogène,	3,66	3,87		3,69
Chlore,	26,00	25,99		25,46
Oxygène,	23,34	"		"

La chloracétylurée possède une propriété physiologique assez curieuse qui mérite d'être signalée.

Lorsqu'on place sur l'extrémité de la langue une petite parcelle de chloracétylurée (environ un demi-milligramme), on ne perçoit aucune sensation particulière; mais bientôt, au bout de deux à trois minutes, on éprouve dans le larynx une saveur brûlante, accompagnée d'une douleur très-vive, en même temps une gêne assez sensible se produit dans l'acte de la respiration. Ces symptômes disparaissent ordinairement au bout d'une heure.

Pour me rendre compte exactement des propriétés toxicologiques de cette substance, j'ai fait les expériences suivantes :

J'ai donné à un lapin, pesant 850 grammes, un centigramme de chloracétylurée. L'animal ne manifesta aucune gêne. Le lendemain, je lui en ai fait prendre 2 centigrammes. Le lapin ne parut nullement souffrir. Le troisième jour, je lui ai administré 1 décigramme de substance. L'animal ne manifesta aucune souffrance.

On peut conclure de ces expériences que la chloracétylurée n'appartient pas à la classe des poisons violents.

Ces recherches ont été faites à la Sorbonne, au laboratoire de chimie de M. Schützenberger.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE MINÉRALE.

Densité, poids et volume moléculaires de divers sels;

par M. H. TOPSOE (1).

Le tableau que dresse l'auteur comprend environ 150 sels : chlorures, bromures, iodures, fluorures et cyanures doubles,

(1) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XLV, p. 223.—*Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 76.

sélénites, séléniates, chromates, hyposulfates, bromates, etc. Il indique, outre les densités et les poids moléculaires, la forme cristalline de chacun de ces sels. Nous nous contenterons, en général, de reproduire les données relatives à un seul sel de chaque série.

	Système cristallin.	Densité.
$\text{SiF}^4_4 \cdot 2\text{AmF}^1$	Régulier	1,970
$\text{SnF}^4_4 \cdot 2\text{AmF}^1$	Hexagonal	2,887
$\text{ZrF}^4_4 \cdot 2\text{KF}^1$	Rhombique	3,582
$\text{PdCl}^4_4 \cdot 2\text{KCl}$	Régulier	2,739
$\text{PtCl}^4_4 \cdot 2\text{AmCl}$	—	3,065
$\text{SnBr}^4_4 \cdot 2\text{KBr}$	—	3,783
$\text{TaF}^5_5 \cdot 2\text{KF}^1$	Rhombique	4,056
$\text{NbOF}^3_3 \cdot 2\text{KF}^1 + \text{H}_2\text{O}$	Clinorhombique	2,813
$\text{TiF}^4_4 \cdot 2\text{KF}^1 + \text{H}_2\text{O}$	—	2,992
$\text{SiF}^4_4 \cdot 2\text{LiF}^1 + 2\text{H}_2\text{O}$	—	2,244
$\text{PtCl}^4_4 \cdot 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	Dissymétrique	2,500
$\text{SiF}^4_4 \cdot \text{MgF}^2_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	1,761 ⁽¹⁾
$\text{PtH}^4_4 \cdot \text{MgI}^2_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	—	3,458
$\text{PtBr}^4_4 \cdot \text{BaBr}^2_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	?	3,713
$\text{PtCl}^4_4 \cdot \text{MgCl}^2_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	2,060
MnK^3Cy^6	Clinorhombique	1,821
$\text{NiI}^2_2 \cdot 6\text{AzH}^3$	Régulier	2,101
$\text{CdCl}^2_2 \cdot 2\text{AzH}^3$	—	2,632
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Na}^2$	Rhombique	3,098
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Am}^2$	Clinorhombique	2,162
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	Rhombique	2,949
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Mn} + 5\text{H}_2\text{O}$	Dissymétrique	2,334
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Mn} + 6\text{H}_2\text{O}$	Clinorhombique	1,928
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Ni} + 6\text{H}_2\text{O}$	Quadratique	2,314
$\text{SeO}^4_4 \cdot \text{Fe} + 7\text{H}_2\text{O}$	Clinorhombique	2,073
$(\text{SeO}^4_4)_2 \cdot \text{MnK}^2_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Dissymétrique	3,070
$(\text{SeO}^4_4)_2 \cdot \text{MgAm}^2_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Clinorhombique	2,035
$\text{S}^2\text{O}^6_6 \cdot \text{K}^2$	Hexagonal	2,277
$\text{S}^2\text{O}^6_6 \cdot \text{Na}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Rhombique	2,189
$\text{S}^2\text{O}^6_6 \cdot \text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	2,180
$\text{S}^2\text{O}^6_6 \cdot \text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$	Dissymétrique	1,666
$\text{BrO}^3_3 \cdot \text{K}$	Hexagonal	3,218
$\text{ClO}^3_3 \cdot \text{Ag}$	Quadratique	4,439
$(\text{ClO}^3_3)_2 \cdot \text{Pb} + \text{I}^2_2\text{O}$	Clinorhombique	3,989

(1) Les fluosilicates, fluozirconates, fluostannates, chloropalladates, chloroplatinates, bromo- et iodoplatmates à $6\text{H}_2\text{O}$ de la série magnésienne sont isomorphes.

$(\text{BrO}^3)^2\text{Cd} + 2\text{H}^2\text{O}$	Rhombique.....	3,758
$\text{Cl}^2\text{O}^7\text{Hg}^2 + \text{H}^2\text{O}$	—.....	5,151
$(\text{BrO}^3)^2\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$	Régulier.....	2,289
$\text{AsO}^4.\text{H}^2\text{K}$	Quadratique.....	2,862

Sur la basicité et la constitution de l'acide periodique ;
par **M. J. THOMSEN** (1).

On n'est pas encore bien fixé sur la basicité de l'acide periodique. L'acide libre renferme IO^6H^5 et on ne peut lui enlever directement de l'eau, mais lorsqu'une partie de l'hydrogène est remplacée par un métal, le reste peut être éliminé à l'état d'eau par la chaleur; aussi la composition de ses sels est-elle très-variable. Ils renferment, par exemple, IO^6Ag^5 , IO^4Ag ; $\text{I}^2\text{O}^{12}\text{Ag}^4\text{H}^6$, $\text{I}^2\text{O}^9\text{Ag}^4$, etc. L'auteur a cherché à résoudre la question par la thermochimie. Il a déterminé la chaleur dégagée par la combinaison de 1 molécule IO^6H^5 avec 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 et 5 molécules de potasse : voici les nombres obtenus :

n	$\text{IO}^6\text{H}^5\text{Aq} + n\text{KHOAq}$
1	5.150 cal.
$1\frac{1}{2}$	16.560
2	26.590
$2\frac{1}{2}$	28.230
3	29.740
5	32.040

On voit que la chaleur dégagée augmente rapidement, jusqu'à ce que la quantité de potasse atteigne 2 molécules, puis l'augmentation est faible. Si l'on rapporte ces résultats à 1 molécule de potasse, on voit que la limite de neutralisation normale est atteinte avec une demi-molécule d'acide. Des 5 atomes d'hydrogène contenus dans l'acide IO^6H^5 , deux seulement peuvent donc être considérés comme basiques, et la formule rationnelle de l'acide doit être $\text{IO}^4\text{H}^3(\text{OH})^2$; mais comme le reste de l'hydrogène s'élimine aisément à l'état d'eau, cette formule doit être doublée; on peut alors l'écrire $\text{I}^2\text{O}^9\text{H}^4.3\text{H}^2\text{O}$, et les periodates normaux sont ceux dans lesquels les 4H de la formule $\text{I}^2\text{O}^9\text{H}^4$ sont remplacés

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 2. — 1873, n°1.

par du métal. C'est la conclusion à laquelle est également arrivé M. Rammelsberg par l'étude chimique de ces sels.

Les trois séries de sels basiques se représentent alors par les formules :

Monobasiques $\text{I}^2\text{O}^{10}\text{R}^7$. $2\text{H}^2\text{O}$

Bibasiques... $\text{I}^2\text{O}^{11}\text{R}^4$. H^2O

Tribasiques.. $\text{I}^2\text{O}^{12}\text{R}^5$ et $\text{I}^2\text{O}^{12}\text{R}^{10}$

Par l'action de l'acide sur les sels normaux ou sur une quantité insuffisante de base pour former un sel normal, on obtient un *sel acide*, avec élimination de $4\text{H}^2\text{O}$. Ce sel acide renferme $\text{I}^2\text{O}^8\text{R}^2$. Cette réaction est accompagnée d'une absorption notable de chaleur (environ 16.000 cal.), de sorte que les deux molécules de potasse nécessaires pour produire le sel acide ne dégagent que 10.300 cal., tandis que la quantité normale de chaleur devrait atteindre 26.000 cal.

Préparation du chlorure de sulfuryle par l'anhydride sulfurique et le chlorure de bore ; par M. G. GUSTAVSON (1).

Le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 se produit lorsqu'on chauffe pendant 8 heures à 120° 2 molécules d'anhydride sulfurique avec 1 molécule de chlorure de bore dans des tubes scellés. La réaction a lieu suivant l'équation :



La combinaison d'anhydrides sulfurique et borique reste dans les tubes, après distillation, sous la forme d'une masse compacte que l'eau attaque énergiquement. Elle abandonne l'anhydride sulfurique lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine. Elle n'a point été analysée.

L'auteur n'a pas pu obtenir le bromure de sulfuryle par une réaction analogue ; le brome et l'anhydride sulfureux apparaissent à l'état de liberté.

L'action du chlorure de silicium sur SO^3 donne naissance au chlorure $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$.

Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium ; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (2).

Le *chlorure de bore* est décomposé en partie lorsqu'on le fait

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 9. — 1873, n° 1.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1819.

passer à travers un tube de porcelaine non verni, rempli de fragments de porcelaine, et chauffé au rouge; outre le chlorure de bore en excès, on recueille du chlorure d'aluminium et du chlorure de silicium; il se forme dans le tube du borate d'alumine.

Si la porcelaine est vernie, il se forme, en outre, une certaine quantité de chlorure double d'aluminium et de potassium. La pâte de la porcelaine est plus profondément attaquée que la couverte.

L'alumine pure décompose de même le chlorure de bore; il en est de même de la silice, de la zircone et de l'acide titanique.

Le chlorure de silicium pur n'a pas d'action sur la porcelaine ni sur la couverte feldspathique, même à la température du ramollissement de la porcelaine; il n'attaque donc pas le silicate d'alumine.

L'alumine pure au contraire décompose le chlorure de silicium comme le chlorure de bore.

La zircone le décompose également, en donnant du silicate et du chlorure de zirconium.

L'acide titanique n'est pas attaqué, ce qui conduit à penser que le chlorure de silicium n'est décomposé à une haute température que par les oxydes susceptibles de se combiner à la silice.

Le fluorure de bore attaque très-rapidement la porcelaine au rouge. Le fluorure de silicium agit lentement sur la silice, rapidement sur l'alumine et la zircone en donnant des silicates cristallisés (ceux obtenus par le chlorure de silicium sont amorphes).

Sur l'acide sulfureux et l'acide chlorosulfurique, combinaison du chlore et de l'hydrogène dans l'obscurité complète; par M. MELSENS (1).

On obtient facilement de l'acide chlorosulfurique, dans une chambre éclairée par une lanterne monochromatique, en faisant arriver de l'acide sulfureux et du chlore secs dans l'acide acétique cristallisable: il se produit en même temps des acides chloracétiques. Les composés produits se séparent facilement par distillations fractionnées.

Il se forme encore à l'abri de la lumière directe lorsqu'on fait absorber successivement du chlore et de l'acide sulfureux secs de la braise purifiée au moyen de nombreux lavages et de calcinations dans le chlore.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 92.

Si, sur du charbon saturé de chlore (l'absorption a lieu avec élévation de température et il faut refroidir le vase pour obtenir la saturation), on fait arriver de l'hydrogène pur et sec, dans l'obscurité, il se forme des quantités notables d'acide chlorhydrique. Dans cette réaction, il se produit un abaissement de température d'environ 20° (avec 50 grammes de charbon chloré), résultant de l'excès de chaleur absorbée par la volatilisation du chlore sur la chaleur dégagée par la combinaison.

Si l'on fait arriver de l'eau sur du charbon chloré, elle se décompose en fournissant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique, sans aucun autre produit. L'auteur prépare l'acide sulfureux par l'action du soufre sur l'acide sulfurique, dans des vases de fonte. Si l'on opère dans des vases de terre, il faut y introduire des fragments de ponce.

Sur le sulfate ferreux précipité par l'alcool et sur les sulfates ferroso-potassique et ferroso-ammonique ; par M. L. CARO (1).

M. Barkhausen a avancé (2) que le sulfate ferreux précipité par l'alcool renferme moins d'eau de cristallisation que celui qui est cristallisé ; l'auteur ne trouve pas cette assertion fondée, et le sulfate précipité renferme $7H^2O$. Il réfute également les assertions de M. Rheineck qui n'attribue que $5H^2O$ aux sulfates ferroso-ammonique et ferroso-potassique, tandis qu'ils renferment réellement $6H^2O$, ainsi que l'a aussi constaté récemment M. Fleischer.

Sur l'oxychlorure de magnésium ; par M. O. KRAUSE (3).

En faisant agir de la magnésie récemment calcinée sur une solution de chlorure de magnésium, l'auteur a obtenu un composé qui, séché à 110°, renferme $MgCl^2 + 10MgO + 14H^2O$. Ces résultats sont différents de ceux qu'a obtenus M. Bender (t. XV, p. 42). Dans la préparation de ce corps, l'auteur s'est mis à l'abri de l'acide carbonique de l'air, ce qu'avait négligé de faire M. Bender. Le produit de l'auteur est cristallin ; à l'état humide, il est détruit par l'acide carbonique, mais non après dessiccation. Le produit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 29.

(2) *Archiv der Pharmacie*, t. CXCIII, p. 197.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 38.

hydraulique de M. Bender est un mélange de sous-carbonate de magnésie et de l'oxychlorure ci-dessus.

Action du gypse sur le carbonate de magnésium, en présence de sel marin ; par M. E. FLEISCHER (1).

Le carbonate de magnésio est le plus soluble des carbonates alcalino-terreux ; c'est pourquoi il précipite tous les sels métalliques par une ébullition prolongée ; il décompose même les sels des autres terres alcalines. Si l'on fait bouillir pendant 5 minutes du chlorure de baryum ou de calcium avec de la magnésie blanche, la liqueur filtrée ne renferme plus de baryte ou de chaux, ou seulement des traces de ces oxydes. Cette réaction peut présenter un grand intérêt, tant au point de vue analytique qu'au point de vue technique.

Le gypse est de même décomposé par la magnésie blanche, par une ébullition avec beaucoup d'eau ; mais cette décomposition est limitée, parce que le carbonate calcique peut à son tour décomposer en partie une solution concentrée de sulfate de magnésium, et que, d'un autre côté, le gypse y est moins soluble que dans l'eau pure. Si l'on filtre une solution chaude de gypse sur beaucoup de magnésie blanche, il passe une solution de sulfate de magnésium à peu près exempte de gypse ; seulement on conçoit que cette solution est très-étendue.

En faisant intervenir une solution de sel marin, on obtient une solution magnésique plus concentrée, parce que la solubilité du gypse est augmentée par le sel marin. Par l'ébullition, cette solution s'intervertit et donne du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium. Avec un mélange de 5 grammes de gypse, de 3^{gr},8 de magnésie blanche et de 100^{cc} d'une solution de sel marin au sixième, 30 % environ de gypse furent transformés à 80° en carbonate calcique, et 15 % se trouvaient en dissolution. A froid, 8,4 % seulement de gypse furent transformés en carbonate. Ces proportions varient du reste avec celles du mélange.

Sur le molybdate d'ammonium ; par M. L. KEMMERER (2).

Une solution ammoniacale d'acide molybdique abandonnée à elle-même, dans un vase recouvert d'une feuille de papier, laisse se

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 273. — 1872, n° 16.

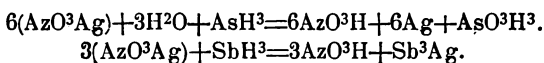
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 358. — 1872, n° 18.

déposer des croûtes compactes recouvertes de petits mamelons de la dimension d'un grain d'orge, formés de cristaux radiés. La composition de ce corps répondait à la formule $\text{Mo}^3\text{O}^{10}(\text{AzH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, et la solution laisse déposer une poudre amorphe blanche. M. Berlin avait déjà obtenu un trimolybdate en aiguilles soyeuses, avec une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage volumétrique de petites quantités d'arsenic et d'antimoine ; par M. A. HOUZEAU (1).

On sait que le nitrate d'argent est réduit par les hydrogènes arsénié et antimoné d'après les équations :



De l'argent précipité et de l'acide arsenieux formé, on peut conclure l'arsenic et l'antimoine.

On introduit l'essai dans un appareil de Marsh et on fait passer le gaz dans une solution titrée d'azotate d'argent additionné de deux ou trois gouttes d'acide azotique, ou plutôt d'acide acétique pour empêcher la précipitation d'arsénite d'argent. L'argent restant en dissolution est titré par une solution normale de chlorure de sodium. Le dosage de l'arsenic, qui est entièrement transformé en acide arsenieux, peut aussi se faire en titrant ce dernier. A cet effet, on précipite l'excès d'argent par une solution de chlorure de sodium, puis on titre dans une portion déterminée de la liqueur filtrée l'acide arsenieux par le permanganate, d'après le procédé de M. Thenard.

L'arsenic et l'antimoine, s'ils sont ensemble, sont donnés par le titrage de l'argent restant dans la solution ; l'arsenic étant donné directement, on en peut conclure l'antimoine par différence.

Si l'antimoine et l'arsenic sont mélangés de matières organiques, il faut d'abord détruire celles-ci.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1823.

Quelques chimistes ont annoncé que l'hydrogène seul réduit le nitrate d'argent, ce qui serait une forte cause d'erreur. L'auteur croit que cette opinion n'est pas fondée.

Dosage colorimétrique du manganèse dans les minerais de fer, les fontes et les aciers ; par M. P. PICHARD (1).

L'auteur attaque 0^{gr}1 de minerai par deux ou trois décigrammes de carbonate de soude sec, après l'avoir préalablement grillé. Après refroidissement du creuset, on ajoute 5^{cc} d'acide azotique et une goutte d'acide chlorhydrique ; la dissolution s'opère en quelques heures. On verse alors le contenu dans un tube fermé de 20^{mm} de long et de 15 à 18^{mm} de diamètre. On chauffe pour dissoudre l'oxyde de manganèse ; on ajoute 10^{cc} d'eau, puis de l'oxyde puce de plomb et l'on chauffe de nouveau en faisant bouillir quelques minutes. On décante et on verse le liquide dans une éprouvette graduée de 500^{cc} en lavant bien l'oxyde puce.

D'un autre côté, on prépare une solution type de manganèse en traitant de même un poids de 7^{mgr} d'oxyde rouge (soit 5^{mgr} de manganèse libre). On introduit la solution rouge de permanganate de soude dans une éprouvette de 500^{cc} et on étend d'eau distillée jusqu'à ce qu'on saisisse l'égalité de teinte dans les deux éprouvettes.

La quantité x de manganèse sera donnée par l'équation $x = \frac{5V}{V_t}$ (V étant la solution de l'essai et V_t le volume de la solution type correspondant à 5 milligr. de manganèse).

Si la proportion de manganèse est inférieure à 1 millième, d'après un premier essai, on fera un nouvel essai en prenant 3, 4 ou 5 décigr. de minerai, de fonte ou d'acier.

Dosage de l'ammoniaque contenue dans le gaz d'éclairage ; par M. A. HOUZEAU (2).

On fait une prise du gaz avant son entrée dans le compteur et on le fait barboter à travers une couche peu profonde d'acide sulfurique titré faible. Il résulte des analyses faites à Rouen pendant les années 1868 et 1869, que 100 litres de gaz contenaient en

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1821.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 52.

moyenne 0^{gr}1042 d'ammoniaque. Le gaz de la ville de Paris n'en renferme que 0^{gr}090.

La présence de l'ammoniaque dans le gaz d'éclairage peut offrir des inconvénients ; c'est à elle qu'il faut attribuer la prompte altération des matières employées pour le graissage des robinets et l'usure rapide des appareils métalliques, principalement en laiton.

Pour s'assurer si le gaz est exempt d'ammoniaque, il suffit de suspendre pendant 20 minutes un papier rouge humide de tournesol au-dessus d'un bec de gaz ouvert.

Sur l'emploi des liqueurs cupriques pour le dosage des sucres ;
par **M. L. POSSOZ** (1).

Les diverses liqueurs cupriques préparées pour le dosage des sucres laissent toutes précipiter du carbonate de cuivre par l'action des bicarbonates alcalins ou de l'acide carbonique, tandis qu'une autre portion de cuivre reste dissoute. Cette solution restante n'est nullement décomposée par le sucre de canne à des températures comprises entre 60 et 95°, tandis qu'elle l'est par le sucre interverti.

Cette liqueur, privée d'alcalis caustiques, n'exerce aucune action destructive sur le sucre prismatique ni sur le sucre interverti qui peut se trouver en excès dans l'essai, à part l'action réductrice qu'exerce le sel cuivrique. En conséquence, en opérant avec cette liqueur, on est à l'abri des causes d'erreur qui ont été signalées récemment.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du zinc-éthyle sur l'éther méthylsilicique ;
par **M. A. LADENBURG** (2).

Orthosilicopropionate de méthyle $\text{SiC}^2\text{H}^5(\text{OCH}^3)^3$. Cet éther se produit facilement par l'action du sodium sur un mélange de zinc-éthyle et d'orthosilicate de méthyle $\text{Si}(\text{OCH}^3)^4$. On ajoute peu à peu 12 grammes de sodium à un mélange de 40 grammes de silicate de méthyle et de 24 grammes de zinc-éthyle. On opère

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1836.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1081. — 1072, n° 20.

du reste comme pour la préparation du silicopropionate d'éthyle. Le nouvel éther possède une densité de 0,9747 à 0°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 146,9 (densité théorique = 150). Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Il est moins stable que l'éther éthylique en présence de l'eau. Il réagit très-vivement avec l'acide iodhydrique concentré, en donnant un produit solide. Par une digestion de 12 à 24 heures avec de l'ammoniaque aqueuse, il se transforme en une gelée transparente fournissant une poudre blanche amorphe par la dessiccation et constituant l'acide silico-propionique à peu près pur.

On pourra obtenir les homologues de l'acide silico-propionique par l'action du sodium sur un mélange d'éther silicique et d'un dérivé alcoolique du zinc. Si l'on chauffe du zinc-méthyle avec du silicate d'éthyle à 300° en vase clos, il se forme des cristaux, probablement de $\text{ZnCH}_3\text{OC}^2\text{H}^5$; si l'on décompose l'éther formé, on obtient un acide combustible, probablement l'acide *silico-acétique*.

Sur quelques dérivés des oxychlorures de silicium; par
MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Les auteurs ont soumis à l'action de l'alcool absolu les divers oxychlorures de silicium qu'ils ont fait connaître antérieurement.

L'oxychlorure Si^2OCl^6 produit, comme l'ont montré MM. Friedel et Ladenburg, l'éther $\text{Si}^2\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)^6$.

Avec l'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^8$ on obtient le composé $\text{Si}^4\text{O}^4(\text{OC}^2\text{H}^5)^8$. Les oxychlorures dont la formule est plus complexe réagissent également sur l'alcool absolu; mais les points d'ébullition des éthers correspondants étant très-élevés, il est extrêmement difficile de séparer avec certitude le produit principal des produits secondaires.

Dans la réaction de l'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^8$ sur l'alcool, à la température ordinaire, il se forme un certain nombre d'éthers, par suite de réactions secondaires. L'acide chlorhydrique mis en liberté agit sur une partie de l'alcool, donnant du chlorure d'éthyle et de l'eau; cette dernière détermine, comme dans les expériences d'Ebelen, la production d'une série d'éthers siliciques.

On arrive à des résultats plus satisfaisants en faisant tomber l'alcool goutte à goutte dans l'oxychlorure chauffé vers son point

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1710. Nous rapportons aux poids atomiques les formules citées par les auteurs.

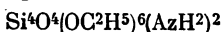
d'ébullition; l'acide chlorhydrique est alors expulsé à mesure qu'il se forme et le produit obtenu est à peu près pur, car il distille à peu près en totalité entre 270 et 290°.

L'éther $\text{Si}^4\text{O}^4(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^8$ est un liquide mobile, de 1,071 de densité à 0° et de 1,054 à 14°5. Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 19,54, ce qui correspond à la formule indiquée. Il est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool. L'eau ne le dissout pas, mais le décompose lentement en silice et en alcool.

Action de AzH^3 sur les éthers dérivés des oxychlorures. Quand on fait passer du gaz ammoniac sec dans une solution étherée de l'éther silicique précédent, il y a mise en liberté d'alcool. Le produit de la réaction forme un liquide huileux qui reste après distillation du dissolvant et qui a pour composition :



Si l'on prolonge davantage l'action du gaz ammoniac, on obtient un second produit qui renferme sensiblement



et qui se décompose lentement pendant sa purification. Les auteurs n'ont pas pu y introduire une plus grande quantité de AzH^2 .

Cette réaction du gaz ammoniac a lieu également avec le composé $\text{Si}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^6$. Le composé obtenu constitue un liquide huileux, se volatilisant lentement à 280° dans le vide et renfermant $\text{Si}^2\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)^5\text{AzH}^2$. Il résiste assez bien à l'eau pour qu'on puisse le laver à l'eau chaude et le sécher dans le vide.

On obtient aussi le composé $\text{Si}^2\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4(\text{AzH}^2)^2$, mais il se décompose lentement par sa purification dans le vide.

Sur le cyanoxycarbonate d'allyle; par MM. R. WAGNER et B. TOLLENS (1).

M. Tollens a montré que l'alcool allylique absorbe 2 groupes CAz et que le dicyanure formé bout à 150-151°. Les auteurs ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur ce dicyanure. L'acide chlorhydrique fumant, ajouté goutte à goutte au dicyanure, donne une masse cristalline blanche formée de sel ammoniac et d'oxamide, et un liquide étheré se partageant par la distillation en deux

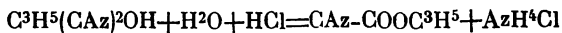
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1045. — 1872, n° 19.

parties : l'une, bouillant au-dessous de 80° , était du chlorure d'allyle ; l'autre passant de 133 à 136° . Cette dernière possède la composition du *cyanoxycarbonate d'allyle* $\text{CAz-COOC}^3\text{H}^5$. Le point d'ébullition, qui est exactement situé à 135° est de 20° plus élevé que celui du cyanoxycarbonate d'éthyle décrit par M. Weddige ; c'est la différence qui existe généralement entre les composés éthyliques et allyliques.

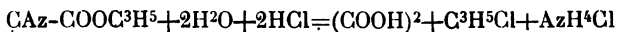
La réaction précédente est complexe. D'un côté elle a lieu d'après l'équation :



De l'autre, elle donne le cyanoxycarbonate et du sel ammoniac :



Si l'on opère à chaud, l'action va plus loin, et le cyanoxycarbonate d'allyle est lui-même décomposé en donnant du chlorure d'allyle, de l'acide oxalique et du sel ammoniac.



Sur l'électrolyse de l'acide itaconique ; par M. G. AARLAND (1).

L'auteur a examiné l'action qu'exerce le perchlorure de fer sur les acides citraconique, itaconique et mésaconique.

L'acide citraconique libre n'est ni coloré, ni précipité par le perchlorure de fer à froid, à chaud et avec un excès de réactif, il y a une coloration rouge brun qui disparaît pendant le refroidissement, mais que l'ébullition fait reparaître.

Le citraconate neutre d'ammonium ou de sodium est coloré en rouge ; à l'ébullition, il produit un précipité qui se redissout à froid ; avec un grand excès de réactif, il n'y a pas de précipité à chaud mais simplement coloration rouge.

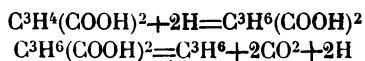
L'acide itaconique libre se colore légèrement ; à chaud et en présence d'un excès de réactif, il se forme un précipité rouge brun, insoluble à froid. L'itaconate d'ammonium neutre donne un précipité brun soluble dans un excès de réactif avec une couleur rouge brun foncé. A l'ébullition, le précipité apparaît de nouveau, pour disparaître encore pendant le refroidissement.

L'acide mésaconique se colore peu, mais à l'ébullition il se

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. vi, p. 256, 1872. — Voir aussi la note préliminaire, *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 221.

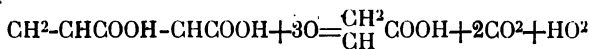
produit un précipité gélatineux jaune brun, soluble à froid, mais insoluble dans un excès de perchlorure. Le sel d'ammonium neutre donne avec le perchlorure immédiatement un précipité floconneux brun, qui n'est dissous ni à chaud, ni dans un excès de réactif; ni pendant le refroidissement.

Electrolyse de l'acide itaconique. On trouvera dans le mémoire la description détaillée de l'appareil servant à l'électrolyse. On a fait usage d'une solution concentrée d'itaconate de potassium; la solution a été maintenue à l'état neutre par un excès de carbonate de potassium solide. On a constaté la formation d'allylène, que n'absorbait pas une solution argentique ammoniacale, mais qu'on a fixé au moyen du brome; toutefois vers le milieu de l'expérience une faible quantité d'allylène a été absorbée par la solution argentique, ce gaz provenait sans doute de l'électrolyse d'une certaine quantité d'acide mésaconique auquel a donné naissance l'acide itaconique. Le bromure d'allylène, $C^3H^4Br^2$, a été transformé en tétrabromure. Il se forme dans la même réaction du propylène aux dépens des éléments de l'acide pyrotartrique, qui lui-même dérive par hydrogénation de l'acide itaconique; les deux équations suivantes rendent compte de ces réactions :



Le tétrabromure d'allylène, $C^3H^4Br^4$, signalé plus haut, diffère de celui qui est liquide et qu'on obtient avec le propylène bromé. Il forme une masse cristalline ayant une odeur assez forte et désagréable.

En fait d'acide volatil, on a constaté la production d'acide acrylique.



En outre, on a signalé la présence de l'acide mésaconique.

Synthèse du phénylbutylène; par M. E. ARONHEIM (1).

On a fait dans ces derniers temps diverses tentatives infructueuses pour obtenir les hydrocarbures $C^6H^5-C^nH^{2n-1}$ par l'action du sodium sur un mélange des dérivés halogénés des radicaux constituants. L'auteur a cherché à y arriver en substituant le chlorure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1068. — 1872, n° 20.

de benzyle au chlorure de phényle; dans ces circonstances, le chlorure de benzyle et le bromure de vinyle doivent donner l'allylbenzine; le chlorure de benzyle et l'iodure d'allyle, le phénylbutylène, etc.

Si l'on traite par du sodium un mélange équivalent de chlorure de benzyle et d'iodure d'allyle, en solution étherée, la réaction s'achève au bain-marie en 4 à 5 heures. Le produit, débarrassé d'éther, donne à la distillation fractionnée d'abord du diallyle à 59°, puis le tiers du produit distille de 176° à 178°; enfin, à une température beaucoup plus élevée, du dibenzyle cristallisable.

La portion passant de 176 à 178° présente la composition et la densité, de vapeur du phénylbutylène $C^{10}H^{12}$. Sa densité, à 15°5, est égale à 0,9015.

On obtient son bromure $C^{10}H^{12}Br^2$ en ajoutant goutte à goutte du brome à sa solution chloroformique; c'est une huile qui ne distille pas sans décomposition. La potasse alcoolique lui enlève facilement HBr , mais l'auteur n'a pas encore pu isoler l'hydrocarbure $C^{10}H^{10}$.

Sur une nouvelle synthèse de l'anthracène;
par M. W. A. VAN DORP (1).

Dans une note publiée récemment (2), l'auteur a attribué la formation du diméthylanthracène au dédoublement d'un hydrocarbure $C^{16}H^{18}$ se formant par l'action de l'eau sur le chlorure de xyle. N'ayant pu isoler cet hydrocarbure, l'auteur a cherché à justifier son explication en reprenant l'étude de la synthèse correspondante de l'anthracène par le chlorure de benzyle. L'hydrocarbure intermédiaire obtenu dans ce cas, d'après la méthode de M. Limpricht, possède la composition $C^{14}H^{14}$ et bout à 280°. L'auteur a reconnu qu'il est identique au benzyle-toluène de M. Zincke; il donne comme lui de l'acide benzoyle-benzoïque par oxydation. Sa vapeur, dirigée à travers un tube chauffé au rouge, fournit de l'anthracène.

Le benzyle-toluène, préparé par le procédé de M. Zincke, donne de même de l'anthracène, fusible à 213° (environ 10 %), qu'il est très-facile d'obtenir rapidement à l'état de pureté. Il est

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1070. — 1872, n° 20.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 404.

imprégné d'une partie liquide qui elle-même fournit de l'anthracène lorsqu'on la dirige de nouveau à travers un tube chauffé au rouge.

M. Berthelot, en faisant passer du toluène par un tube chauffé au rouge, a obtenu, entre autres produits, de l'anthracène et un liquide bouillant à 270°, et ayant pour composition $C^{14}H^{14}$; il est plus que probable que ce dernier est du benzyle-toluène.

Sur l'acide métatoluique ; par M. R. FITTIG (1).

Les indications sur le point de fusion de l'acide métatoluique (*isotoluique*) divergent beaucoup. M. Ahrens (ce recueil, t. XII, p. 321) qui l'a découvert indique 90-93°, Tawildarow 85° et Richter 105-106° (ce rec. t. XVIII, p. 180). L'auteur, en commun avec M. Bottinger, a cherché un moyen pour préparer cet acide à l'état de pureté et surtout exempt d'acide toluïque, et a trouvé que l'uvitate de calcium (préparé avec l'acide pyruvique), chauffé avec de la chaux à une température supérieure à celle de la fusion du plomb, se transforme en métatoluâte. L'acide isolé du sel de calcium par un acide et purifié par distillation avec la vapeur d'eau cristallise en aiguilles fusibles à 105°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les deux acides toluïques isomères ; il en est de même du sel de calcium.

M. Ramsay a aussi répété les expériences de M. Ahrens et a obtenu, comme ce chimiste, un produit fusible à 92°, donc le sel de calcium paraissait parfaitement homogène ; mais en faisant cristalliser cet acide dans l'alcool, il a observé la formation de deux sortes de cristaux : des prismes brillants et des aiguilles mates réunies en mamelons. L'acide prismatique n'était autre que l'acide paratoluique, et les mamelons, de l'acide métatoluique fusible à 105°. L'acide de M. Ahrens était donc un mélange et l'acide métatoluique pur a définitivement pour point de fusion 105°.

Sur l'acide crésylène-disulfureux, par M. C. W. BLOMSTRAND (1).

Lorsqu'on chauffe l'acide crésylsulfureux avec de l'acide sulfurique fumant à 160°, il se forme deux acides crésylène-disul-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 954. — 1872.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1084, — 1872, n° 20.

furieux isomériques $C_7H_6(SO_3H)_2$, que l'auteur désigne par les lettres α et β . L'acide β ne se forme qu'en petite quantité, mais il paraît que sa proportion est plus grande, si l'on opère à une température de 180° .

Ces deux acides diffèrent de celui obtenu par M. Senhofer (1).

Le tableau suivant résume les propriétés des combinaisons des acides α et β .

	ACIDE α .	ACIDE β .
Acide libre.	Liquide épais, ne se décomposant qu'au-dessus de 100° .	—
Sel d'ammonium.	Beaux prismes à six pans ou tables. $C_7H_6(SO_3.AzH_4)_2 + H_2O$	Petites tables minces.
Sel d'argent.	Cristaux incolores, à faces courbes; il est <i>anhydre</i> et ne noircit que lentement à la lumière.	—
Sel de baryum.	Difficilement cristallisable en petits prismes. 1 p. se dissout à 17° dans 1,33 p. d'eau. $C_7H_6(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$. Retient encore H_2O à 100° .	Croûtes cristallines. 1 p. se dissout à 15° dans 11,66 p. d'eau. $C_7H_6(SO_3)_2Ba + H_2O$
Sel de cadmium.	Masse cristalline radiée, formée de longues aiguilles fines.	—
Sel de potassium.	Croûtes cristallines ou cristaux à faces courbes. $C_7H_6(SO_3.K)_2 + H_2O$ L'eau se dégage à 160° .	Cristaux microscopiques groupés en mamelons.
Chlorure. $C_7H_6(SO_3.Cl)_2$	Se dépose dans l'éther en grands prismes quadrilatères, fusibles à $51-52^\circ$.	Moins soluble dans l'éther; cristaux fusibles à 94° .
Acide. $C_7H_6(SO_3.AzH_4)_2$	Longs prismes minces, assez solubles dans l'eau tiède. Fond à 186° .	Moins soluble dans l'eau. Fond à 216° .

Les deux modifications (*ortho* et *para*) de l'acide crésylsulfureux fournissent l'acide α en grande proportion. Lorsqu'on fond l'acide α avec de la potasse, on obtient de l'acide salicylique,

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 459.

un peu d'acide paroxybenzoïque et une substance analogue à l'*orcine*, que l'auteur nomme α -*isorcine*.

Ce corps cristallise dans l'eau en aiguilles enchevêtrées, fusibles à environ 95°; il bout vers 270° et distille sous la forme d'un liquide sirupeux, qui ne se solidifie que lentement; la masse solide fond à 87-88°. A l'air il est inaltérable; le perchlorure de fer donne une coloration bleu-violet, qui disparaît rapidement; le chlorure de chaux le colore en jaune; en présence de l'ammoniacque il se colore à l'air en bleu; l'acide acétique fait passer la coloration au rouge, sans donner de précipité; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal à froid, après quelque temps.

L'acide α crésylène-disulfureux, soumis à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, se convertit en acide *disulfobenzoïque*, $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} COOH. \\ (SO^3.OH)^2. \end{array} \right.$

Sel de baryum neutre. Masse à peine cristalline, très-soluble. Le *sel neutre* est également très-soluble.

Sel de potassium, $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CO^2K \\ (SO^3.K)^2 \end{array} \right. + 2H^2O$. Grands prismes incolores, très-solubles dans l'eau.

Sel acide, $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CO^2H \\ (SO^3.K)^2 \end{array} \right. + H^2O$. Il est peu soluble et cristallise facilement. La solution du sel neutre additionnée d'acide chlorhydrique laisse déposer ce sel.

Fondu avec la potasse, l'acide disulfobenzoïque fournit un acide dioxibenzoïque $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CO^2H. \\ (OH)^2. \end{array} \right.$ La réaction exige une température assez élevée, mais ne donne que peu de produits secondaires.

Cet acide dioxibenzoïque cristallise en prismes aplatis renfermant 1/2 mol. d'eau; par le refroidissement rapide de sa solution, il se dépose en boules formées de fines aiguilles ou, quelquefois de sa solution froide, en longues aiguilles fines qui contiennent 2 1/2 mol. d'eau de cristallisation; cette eau se dégage déjà à 60°. L'acide anhydre fond à 194°. Il se dissout dans 381 p. d'eau à 17°, beaucoup plus facilement à chaud.

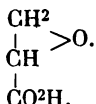
Avec le perchlorure de chaux, il donne une coloration violette très-intense, analogue à celle de l'acide salicylique, mais dont la teinte est un peu plus noirâtre.

Sur l'acide pyruvique; par M. BOTTINGER (1).

Finckh avait avancé que l'acide du sel de baryum, qu'on obtient en précipitant une solution d'acide pyruvique par l'eau de baryte, renferme $C^6H^{12}O^9 = 3(C^3H^4O^3)$. Suivant l'auteur, ce fait n'est pas exact; ce sel basique traité par l'acide carbonique donne un sel soluble dont la composition correspond à la formule $C^6H^8O^7$. Ba, qui a été vérifiée par l'analyse d'autres sels.

On peut obtenir le même sel de baryum en décomposant le sel basique par l'acide acétique et ajoutant de l'alcool.

Le nouvel acide $C^6H^{10}O^7$, l'acide *hydrvique*, résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur deux molécules d'acide pyruvique; ce fait engage l'auteur à établir pour cet acide la formule



Dans la transformation de l'acide pyruvique en acide uvitique, il ne se forme pas trace d'acide trimésique.

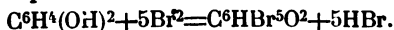
Sur la pentabromorésorcine, par MM. C. LIEBERMANN et A. DITTLER (1).

L'existence de la pentachlororésorcine et de la pentabromorésorcine paraît en désaccord avec la théorie de Kekulé sur les dérivés de la benzine. En effet, la substitution du brome dans la pentabromorésorcine porte, non-seulement sur l'hydrogène du noyau, mais aussi sur l'hydrogène d'un des hydroxyles, soit $C^6Br^4 < \begin{array}{c} OH \\ OBr \end{array}$; ce qui, à la vérité, ne paraît pas impossible, si l'on se rappelle l'existence de l'acétate de chlore de M. Schützenberger. Les auteurs pensant que ce composé pourrait être à la fois un produit d'addition et de substitution, par exemple $C^6HBr^3(OH)^2Br^2$ qui contient H^2 de plus que la formule de M. Stenhouse, ont déterminé la quantité d'acide bromhydrique dégagée dans sa formation, le dosage de l'hydrogène ne pouvant trancher la question d'une manière irréfutable.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 986. — 1872.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1090. — 1872, no 20.

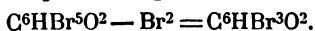
L'expérience a montré que la quantité d'acide bromhydrique formée répond à l'équation



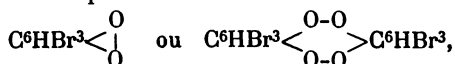
et non à la suivante :



La pentabromorésorcine possède donc bien la formule de M. Stenhouse. Malgré cela, il est une propriété de la pentabromorésorcine qui établit bien qu'elle constitue un produit d'addition. Si on la chauffe à 150°, c'est-à-dire, au delà de son point de fusion situé à 113°, elle abandonne d'abondantes vapeurs de brome dont la quantité correspond à l'équation



Le résidu, lavé à l'éther, forme une poudre cristalline jaune ayant précisément pour composition $\text{C}^6\text{HBr}^3\text{O}^2$. Ce corps renferme donc deux atomes d'hydrogène de moins que la tribromorésorcine, dont il diffère par toutes ses propriétés. Il doit être envisagé comme une quinone



dont la pentabromorésorcine serait un produit d'addition. On peut nommer ce composé quinonique *tribromorésosquinone*. Les auteurs reviendront sur l'étude de ce composé pour fixer sa formule et faire connaître ses propriétés.

Sur la formation accidentelle du rosolate de chaux par M. G. LEUCHS.

En démolissant une toiture recouverte de papier bitumé, on a observé que la couche de mortier à la chaux immédiatement inférieure était colorée en rouge foncé aux endroits peu exposés à l'humidité atmosphérique. Cette matière colorante a présenté tous les caractères de l'acide rosolique, l'auteur pense qu'il a été fourni par le goudron et le mortier.

Sur les combinaisons des aldéhydes avec les phénols et avec les hydrocarbures aromatiques; par M. A. BAEYER (2).

Poursuivant ses recherches antérieures, l'auteur a étudié l'action de l'aldéhyde formique sur les phénols. Au lieu d'employer

(1) *Journal für praktische Chemie, nouv. série*, t. VI, p. 159. — 1872.

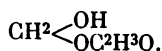
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 1094. — 1872, n° 20.

l'aldéhyde pure, il a fait usage de sa combinaison acétique, obtenue par M. Boutlerow par l'action de l'acétate d'argent sur l'iodure de méthylène.

Pour préparer l'*iodure de méthylène*, l'auteur attaque l'iodoforme par l'acide iodhydrique concentré auquel il ajoute du phosphore. La réaction d'abord très-énergique devient peu à peu plus régulière, parce que l'iodure de méthylène formé dissout l'excès d'iodoforme (M. Lieben avait déjà constaté que l'acide iodhydrique transforme facilement le chloroforme en iodure de méthylène).

Dans un flacon de 1 litre muni d'un réfrigérant, on introduit 200 grammes d'acide iodhydrique et 50 grammes d'iodoforme, on porte à l'ébullition, puis on ajoute de petits fragments de phosphore jusqu'à ce que, par une ébullition prolongée, le liquide ne se colore plus en brun. On introduit alors alternativement 100 grammes d'iodoforme et la quantité nécessaire de phosphore, par petites portions.

L'iodure de méthylène fut mis en digestion à 100° avec de l'acide acétique cristallisable et de l'acétate d'argent. Le liquide distillant à 130-170° (après rectification sur de l'acétate d'argent), fut employé directement ou chauffé préalablement à 100° avec de l'eau pendant quelques heures. Le liquide, que l'auteur désigne sous le nom d'acétate de méthylène hydraté, renferme alors, soit de l'aldéhyde formique libre, soit peut-être la combinaison

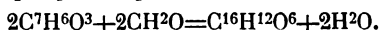


Aldéhyde formique et phénols. On obtient, en faisant intervenir l'acide chlorhydrique des composés ressemblant aux dérivés des autres aldéhydes. Le phénol donne une résine incolore; l'acide pyrogallique une combinaison soluble analogue au tannin; la résorcine, un composé insoluble brûlant comme de l'amadou, etc.

L'*acide pyrogallique* fournit un composé soluble qui se précipite par l'addition d'acide chlorhydrique; précipitable aussi par la gélatine. Si l'aldéhyde formique est en excès, il se forme une matière colorante instable. Le composé amorphe incolore donne par l'ébullition avec les acides étendus de petites aiguilles inco-

lores, qui paraissent être insolubles dans l'eau (analyse : 58,18 % de carbone et 4,56 d'hydrogène).

L'acide gallique se comporte comme l'acide pyrogallique. 2 p. d'acétate de méthylène hydraté, additionnées de 1 p. d'acide gallique, puis de 12 p. d'acide chlorhydrique fumant, donnèrent une bouillie épaisse se dissolvant d'abord dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, mais donnant bientôt de petites aiguilles incolores, ayant pour composition $C^{16}H^{12}O^6$. On peut obtenir directement celles-ci en versant le mélange d'acide gallique (5 p.) et d'acétate de méthylène (6 p.) dans 35 p. d'acide chlorhydrique étendus de 70 p. d'eau et bouillant; dans ce cas, le produit renferme une molécule d'eau de plus. La formation du composé $C^{16}H^{12}O^6$ s'explique par l'équation :



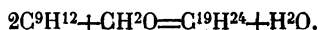
Ces aiguilles, chauffées avec de l'alcool, se transforment en une masse amorphe incolore qui, introduite ensuite dans l'eau bouillante, se transforme de nouveau en aiguilles.

Aldéhyde formique et benzine. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à un mélange de benzine et d'acétate de méthylène, il y a résinification et production d'une odeur rappelant celle de l'acide benzylique. Comme celui-ci, qui se résinifie par l'acide sulfurique, pouvait se former d'après l'équation $C^6H^6 + CH^2O = C^7H^8O$, on ajoute une plus grande quantité d'acide acétique, dans l'espoir d'obtenir l'acétate de benzyle. Il se forma une huile distillant de 260 à 360° et formée d'hydrocarbures. La réaction la plus simple dans ce sens serait la formation de diphénylméthane :



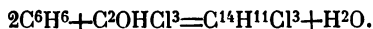
Ce dernier ne se forme pas; la réaction est beaucoup plus complexe.

Aldéhyde formique et mésitylène. En opérant comme pour la benzine, on obtient après vingt-quatre heures de grands cristaux incolores, se déposant dans l'éther ou dans l'alcool en prismes monocliniques volumineux, ayant pour composition $C^{19}H^{14}$, qui est celle du *dimésitylméthane* $CH^2(C^9H^{11})^2$, formé d'après l'équation



Le dimésitylméthane fond à 130° et cristallise à 62°. Sa formation est caractéristique et n'échoue jamais.

Chloral et benzine. Lorsqu'on agite un mélange de 2 molécules de benzine et de 1 molécule de chloral avec son volume d'acide sulfurique, il se manifeste une coloration verte, puis il y a échauffement. Lorsque par l'agitation cet échauffement n'a plus lieu, on décante la couche bleue qui surnage et on l'agite avec de **nouvel** acide sulfurique jusqu'à formation d'une bouillie cristalline; on lave à l'eau froide, puis à l'eau bouillante et l'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles blanches et brillantes, fusibles à 64°, ayant pour composition $C^{14}H^{14}Cl^3$. Comme pour la formation du dimésitylméthane, l'oxygène aldéhydique enlève de l'hydrogène à deux molécules d'hydrocarbure :



Le corps produit peut être envisagé comme du diphényltrichloréthane $C^6(C^6H^5)^2H - CCl^3$.

Sur la réduction de l'acide mononitronaphtoïque, par M. P. de RAKOWSKI (1).

L'acide nitronaphtoïque, préparé suivant les indications de M. Küchenmeister (2), a été traité par de l'étain divisé et de l'acide chlorhydrique. Après quelques minutes, la réaction devint très-énergique et, par le refroidissement, le mélange se prit en une masse cristalline. Pour extraire le produit de réduction, cette masse fut traitée par une solution bouillante de carbonate ammonique. La liqueur filtrée laissa déposer par le refroidissement des flocons cristallins jaunes qui furent purifiés par recristallisation dans l'alcool faible.

La substance, séchée à 110°, donne à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $C^{22}H^{16}Az^2O^2$.

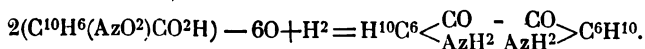
Le nouveau composé ne s'unit ni aux bases ni aux acides. Sa solution n'est pas précipitée par les sels métalliques. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles microscopiques et dans l'alcool en longs prismes. Il fond à 174° et se concrète à 155°; il commence à se sublimer à 125°.

Il se dissout dans l'acide sulfurique, mais l'eau l'en reprécipite.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1020. — 1872, n° 19.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 413.

L'addition de chromate de potasse à sa solution sulfurique la colore en bleu ; l'eau en précipite alors des flocons violets. La formation de ce produit de réduction a lieu d'après l'équation :



On obtient le même produit lorsqu'on réduit l'acide nitronaphtoïque par le fer et l'acide acétique; la réaction est beaucoup plus calme. La réduction par le sulfhydrate d'ammoniaque donne un produit qui paraît être de l'acide azonaphtoïque $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^4$.

Action du potassium sur la benzine et du bromure d'éthyle sur la combinaison potassique de la naphthaline : par M. H. ABEL-JANZ (1).

De la benzine pure, chauffée vers 250° avec du potassium, donne une masse noire, analogue à la combinaison potassique de la naphthaline; vue en couches minces, elle est bleue. Il ne se produit aucune pression dans le tube; on a donc affaire à un produit d'addition.

Le composé ainsi obtenu est très-explosif; il est violemment décomposé par l'eau. Exposé à l'air, il fournit à la longue du diphenyle.

La naphthaline donne un produit analogue, comme l'a déjà constaté M. Berthelot. Ce produit réagit vivement sur le bromure d'éthyle, en donnant un hydrocarbure $\text{C}^{20}\text{H}^{12}$ (dinaphtyle); il se forme en même temps du bromure de potassium et de l'hydrure d'éthyle.

Sur les acides amidés aromatiques avec radicaux d'alcools, par M. P. GRIESS (2).

On obtient des combinaisons de cet ordre par l'action des iodures alcooliques sur les sels de potassium des acides amidés aromatiques. On emploie ces derniers en solution alcoolique et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'amidobenzoate de potassium. On obtient toujours un mélange d'acide éthyl- et d'acide diéthylamidobenzoïque. On les sépare par cristallisation de leurs chlor-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1027. — 1872, n° 19.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1038. — 1872, n° 19.

hydrates dans l'acide chlorhydrique étendu. Le premier se dépose presque entièrement par le refroidissement, tandis que le second reste dissous.

L'acide éthylamidobenzoïque $C^7H^5 \left(\begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ H \end{smallmatrix} \right) \{ Az \} O^2$ cristallise en petits prismes très-peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ces solutions sont acides. Il fond à 112° et se volatilise sans décomposition notable.

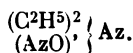
Il se combine aux bases et en est séparé par l'acide acétique, qui ne s'y combine pas. Les autres acides de cet ordre se comportent de même.

Le chlorhydrate éthylamidobenzoïque $C^7H^5.C^2H^5.HAzO^2.HCl$ forme des lamelles quadrangulaires ou hexagonales; l'acide chlorhydrique le laisse déposer en aiguilles. Il est très-soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique froid.

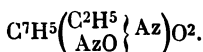
Ethylamidobenzoate de baryum $(C^7H^4.C^2H^5.HAz.O^2)^2Ba + 2H^2O$. Lamelles solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide éthylamidobenzoïque est isomérique avec l'amidobenzoate d'éthyle décrit par M. Cahours.

Action de l'acide nitreux. Le chlorhydrate éthylamidobenzoïque, traité par l'acide nitreux ou le nitrite de potassium fournit un précipité cristallin jaunâtre qui constitue un nouvel acide $C^9H^{10}Az^2O^3$ que l'auteur nomme acide nitroso-éthylamidobenzoïque et qu'il compare à la nitrosodiéthylamine de M. Geuther.



Nitroso-diéthylamine.



Acide nitroso-éthylamidobenzoïque.

Cet acide, presque insoluble dans l'eau froide, cristallise dans l'eau bouillante en lamelles allongées jaunâtres. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le sel d'argent $(C^9H^9Az^2O^3)Ag$ est en lamelles hexagonales très-peu solubles.

Acide diéthylamidobenzoïque $C^7H^5(C^2H^5)^2AzO^2 + 2H^2O$. Il cristallise en prismes blancs et brillants et ressemble beaucoup à l'acide monéthylamine. Il fond à 90° et peut être distillé sans décomposition.

Le chlorhydrate cristallise en tables quadrangulaires, incolores et brillantes, solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

Le sel de baryum est en lamelles blanches renfermant $10 H^2O$,

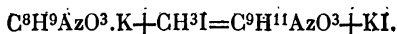
solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il se déshydrate à 130°.

Action de l'iodure d'allyle sur l'amidobenzoate de potassium. Quelles que soient les proportions des corps réagissants, on obtient toujours l'acide diallylamidobenzoïque $C^7H^5(C^3H^5)_2AzO^2$.

Cet acide cristallise en minces lamelles rhombiques blanches, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 90° et distille sans décomposition.

Chlorhydrate $C^7H^5AzO^2.HCl + H^2O$. Prismes volumineux blancs, peu solubles dans l'acide chlorhydrique. Le chloroplatinate cristallise bien.

Action de l'iodure de méthyle sur l'acide amidoanisique. Cette réaction pouvait donner naissance à la tyrosine :



La réaction a bien lieu dans ce sens, mais le produit, que l'auteur nomme *acide méthylamidoanisique*, est isomérique avec la tyrosine. Il cristallise en fines aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant. Il fond vers 200° et paraît se volatiliser à une température plus élevée.

Le *chlorhydrate* $C^9H^{11}AzO^3.HCl + H^2O$ cristallise en lamelles étroites solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique froid. Le *sel d'argent* forme un précipité cristallin blanc et grenu.

Sur l'oxylépidène et le lépidène; par M. ZININ (1).

Lorsqu'on chauffe l'oxylépidène $C^{28}H^{20}O^2$ vers 340° jusqu'à ce qu'il se produise un faible dégagement de gaz, il se transforme en une masse résineuse, soluble dans 8 à 10 volumes d'éther. La solution laisse déposer par évaporation spontanée trois sortes de cristaux : 1° des prismes quadrilatères d'oxylépidène non altéré; 2° des tables; 3° des octaèdres microscopiques. Ce mélange peut être séparé par cristallisations méthodiques dans l'alcool bouillant, dans lequel les tables sont beaucoup plus solubles que les deux autres; mais les premières, formant de beaucoup la majeure partie du mélange, se déposent d'abord à la première cristallisation, et ce n'est qu'à la fin qu'on obtient des octaèdres (le rapport du corps tabulaire à l'octaédrique est environ de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1104. — 1872, n° 20.

98 : 2). Ces deux substances possèdent la composition $C^{28}H^{20}O^3$; elles sont donc isomériques avec l'oxylépidène.

Oxylépidène tabulaire. Il cristallise en grandes tables rhombiques, fusibles à 136° et se solidifiant en une masse résineuse. L'alcool bouillant, à 95 centièmes, en dissout 4,5 p., et la solution peut être fortement concentrée sans cristalliser; mais il arrive un moment où elle entre en ébullition et se prend en masse. Il se dissout dans son poids d'acide acétique. Le zinc ne le réduit pas dans cette solution.

Lorsqu'on chauffe 20 gr. d'oxylépidène tabulaire avec 40 gr. d'alcool, dans lequel on a dissous 5 gr. de potasse, la solution ne dépose rien par le refroidissement. L'oxylépidène, en fixant les éléments de la potasse, s'est transformé dans le sel de potassium d'un *acide nouveau* $C^{28}H^{22}O^3$, qui est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool (dans 3, 5 p. d'alcool bouillant). Il cristallise en mamelons ou en longs prismes quadrilatères, fusibles à 196° ; à cette température, il perd de l'eau et régénère de l'oxylépidène tabulaire.

En chauffant l'oxylépidène tabulaire avec son poids de perchlorure de phosphore et 1/2 p. d'oxychlorure, en vase clos pendant 12 heures à $180-200^\circ$, reprenant par l'eau, lavant le précipité par l'éther et faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant, on obtient de l'*oxylépidène monochloré* $C^{28}H^{19}ClO^2$. Ce composé fond à 185° et se dissout dans 22, 8 p. d'acide acétique bouillant.

Oxylépidène octaédrique. C'est la plus stable des trois modifications isomériques de l'oxylépidène. Il forme des octaèdres microscopiques fusibles à 232° et se solidifiant de nouveau vers 200° . Peu soluble dans l'alcool bouillant, il se dissout à chaud et dans 76 p. d'acide acétique. La potasse alcoolique est sans action sur lui.

Les trois oxylépidènes soumis à la distillation sèche fournissent une seule et même substance $C^{28}H^{20}O$, isomérique avec le lépidène. Le produit brut, lavé avec un peu d'éther, est dissous dans l'alcool, traité par de la potasse alcoolique, reprécipité par l'eau et soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool. Le nouveau corps cristallise en tables quadrilatères fusibles à 150° , solubles à froid dans 266 p. d'alcool à 95 centièmes et dans 18 p. d'alcool bouillant.

Action du perchlorure de phosphore sur le lépidène. Lorsqu'on

chauffe 1 p. de lépidène $C^{28}H^{20}O$ avec 1 p. de perchlorure, jusqu'à ce que l'excès du dernier soit entièrement volatilisé, on obtient un produit résineux qu'on fait cristalliser successivement dans l'éther et dans l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 169° , solubles dans 66 p. d'alcool bouillant et renfermant $C^{20}H^{18}Cl^{2}O$. C'est un *lépidène bichloré*. M. Dorn avait obtenu un corps présentant la même composition, mais fusible à 156° .

L'auteur a obtenu un résultat tout différent en employant 1 p. de lépidène pour 4 à 5 p. de pentachlorure de phosphore, chauffant à $115-120^{\circ}$ jusqu'à dissolution complète et versant le produit chaud dans de l'eau. Le précipité, lavé à l'éther et soumis à la cristallisation, se présente sous la forme de petites aiguilles fusibles à 202° . Ce composé renferme $C^{28}H^{18}Cl^{2}O^{2}$; c'est donc un *oxylépidène bichloré*; l'auteur n'explique pas sa formation. Il se dissout dans 90 p. d'éther bouillant, dans 146 p. d'acide acétique froid et dans 13,7 p. d'acide bouillant. M. Dorn avait décrit un oxylépidène bichloré fusible à 178° , obtenu en partant du bichlorothionessal (1).

CHIMIE ANIMALE.

Sur l'acide phosphorique de l'urine dans l'état de santé et dans les maladies cérébrales ; par M. MENDEL (2).

L'auteur a d'abord déterminé la quantité d'acide phosphorique éliminée en 24 heures par l'homme sain ; il a trouvé qu'elle variait de 0,942 à 3,52 grammes. Lorsque l'on compare le poids de l'acide phosphorique normal avec celui des autres matériaux solides de l'urine, on voit que ce rapport est de 3,223 $\%$. — Pendant le sommeil, la quantité d'acide phosphorique rendue est plus considérable que pendant la veille, pour un même temps donné. La même différence existe pour la quantité de soufre expulsé.

Dans les maladies cérébrales chroniques, le poids d'acide phosphorique est plus faible que chez les individus sains soumis au même genre de nourriture et de vie, soit qu'on le considère en

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 262.

(2) *Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten*, von Westphal. t. III, p. 636, 1872.

lui-même ou qu'on le rapporte à la somme des éléments solides. Dans les cas de manie furieuse, d'attaques d'apoplexie et d'épilepsie, l'auteur a trouvé des résultats semblables.

A petite dose, le chloral et le bromure de potassium augmentent l'élimination d'acide phosphorique.

**Réaction de la cholestérine avec l'acide sulfurique ; par
M. E. SALKOWSKI (1).**

L'auteur dissout 1 centigramme de cholestérine dans du chloroforme et y ajoute un volume égal d'acide sulfurique concentré. Par l'agitation, le chloroforme prend les teintes bleue, rouge, rouge cerise, pourpre ; l'acide sulfurique sous-jacent présente une fluorescence verte. La solution chloroformique versée dans une capsule se colore rapidement en bleu, vert, jaune ; additionnée d'eau, elle devient bleue, puis presque incolore avec une fluorescence verte. En ajoutant de l'acide acétique le changement de couleur s'arrête au bleu.

L'acide sulfurique étendu d'eau forme avec la cholestérine un sel cristallisable et contenant du soufre.

Variations quantitatives de la production d'acide carbonique chez l'homme ; par M. LIEBERMEISTER (2).

L'auteur avait déjà démontré que, pendant la durée d'un bain froid, la température du corps s'élevait, puis s'abaissait immédiatement après pour tomber au-dessous de la moyenne physiologique. La production de l'acide carbonique suit les mêmes alternatives. L'élimination d'acide carbonique s'accroît pendant le bain, reste plus considérable qu'à l'état normal pendant les vingt minutes qui suivent, et reste inférieur à la normale pendant quelque temps. — Chez les fébricitants, la production de chaleur et l'élimination de l'acide carbonique subissent, sous l'influence du bain froid, les mêmes modifications que chez les individus sains.

Sur une action du sang comme ferment ; par M. TIEGEL (3).

L'auteur a découvert que le glycogène du foie et l'empois se transforment, en partie ou en totalité, en sucre au contact de glo-

(1) *Pflüger's Archiv.*, t. VII, p. 207. 1872.

(2) *Deutsches Archiv für klinische Medicine*, 10^e vol., sept. 1872.

(3) *Pflüger's Archiv.* t. VI, p. 249. — 1872.

bules sanguins en décomposition, la température étant maintenue entre 30 et 40°; cette fermentation s'opère quel que soit le mode de décomposition des globules. Dans la plus importante de ses expériences, il fit dissoudre, dans 1,200 gr. d'une solution de chlorure de sodium à 1/2 ‰ 3 gr. de glycogène, la plaça dans une cornue maintenue à 39°, y ajouta 150 gr. de sang défibriné, puis y versa 30 centilitres d'une solution saturée de glycocholate de soude; après une demi-heure, il put reconnaître dans le liquide la présence du sucre.

De ces faits on peut conclure que, dans l'économie, la transformation du glycogène en sucre s'opère sous l'influence des globules sanguins détruits par les sels biliaires.

Composition de l'urine dans la fièvre bilieuse dite hématurique; par MM. BÉRENGER-FÉRAUD et TROUETTE (1).

Dans cette maladie, fréquente dans les pays chauds, l'urine présente une coloration noire ou brunâtre qui la fait ressembler à un liquide sanguinolent. Cette interprétation avait été faite par la plupart des observateurs; mais les auteurs ont démontré que cette urine ne contient pas trace de sang; qu'elle renferme, au contraire, une grande quantité de bilirubine, de bilifuscine et d'acides biliaires. Le dépôt de ces urines, examiné au microscope, n'a présenté aucun globule sanguin. Le sang de la veine contient les mêmes matières biliaires.

Recherches sur l'élimination des sels mercuriels; par M. BYASSON (2).

Ces recherches ont été faites d'après le procédé décrit par M. Merget. Le bichlorure de mercure introduit par l'estomac paraît dans l'urine deux heures après son ingestion; dans la salive, au bout de quatre heures. Il n'a pu être retrouvé dans la sueur. Vingt-quatre heures après une prise de 2 centigrammes, l'élimination est complète. Une partie se retrouve dans les matières fécales.

(1) *Gazette des hôpitaux*, 14 décembre 1872.

(2) *J. de l'Anat. et de la Physiol.*, sept.-oct. 1872.

Propriétés chimiques et action toxique de la fumée de tabac ;
par M. HEUBEL (1).

Vohl et Eulenburg avaient prétendu que la fumée de tabac ne contenait pas trace de nicotine. Pour vérifier ces résultats, l'auteur a fait traverser à la fumée un réfrigérant de Liebig où elle a donné lieu à un dépôt liquide, puis des tubes à boules renfermant, l'un de l'eau distillée, l'autre de l'alcool, et le dernier de l'acide sulfurique étendu. La portion recueillie dans le condensateur consistait, pour 25 cigares du Palatinat brûlés, en 10 ou 12 gr. d'un liquide brun, âcre, alcalin, recouvert d'une couche oléagineuse. Ce produit, ainsi que les solutions aqueuse, alcoolique et sulfurique injectés à des animaux, ont produit des crampes avec attitude caractéristique des extrémités, et peu à peu une paralysie progressive comme dans l'empoisonnement par la nicotine. Cet alcaloïde a été, du reste, reconnu directement dans ces préparations.

Pour concilier ces effets avec la faible résistance de la nicotine à une température peu élevée, l'auteur a prouvé que les solutions des tartrates, oxalates, sulfates de nicotine évaporées à moitié au bain-marie, conservent encore une activité très-notable, comme les produits de la fumée de tabac, tandis que les solutions de nicotine soumises au même traitement perdent toute leur activité. D'où il conclut que, dans les feuilles de tabac, la nicotine n'existe pas sous forme d'alcaloïde libre, mais à l'état de sels.

Moyen de reconnaître la présence du sang ; par M. FALK (2).

Ce procédé est fondé sur les propriétés d'ozonification du sang. On trempe une bande de papier non collé dans une solution de gaïac au sixième ; on étend sur ce papier la couche la plus mince possible de sang dilué, après avoir fait évaporer l'alcool. Suivant que le sang sera plus ou moins dilué, on verra le papier bleuir dans toute l'étendue occupée par la couche sanguine ou seulement se former un lizeré bleuâtre la circonscrivant.

(1) *Centralblatt*, oct. 1872.

(2) *Berlin. klin. Wochenschrift*, 2 déc. 1872.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Nouveau procédé de fabrication de l'acier par MM. F. BAJAULT et ROCHE (1).

Ce procédé a pour principe la décarburation partielle et intermoléculaire de la fonte, sous l'influence de l'oxyde de fer à l'état de minerai riche. Un mélange de fonte et de minerai en poudre est coulé dans des moules en métal dits *gueuses creuses* et donne, en se solidifiant, autant de gueuses faisant corps avec ces moules. Ces gueuses sont alors portées dans un four spécial où elles sont maintenues pendant un certain temps au rouge vif.

A cette température, et jusqu'à la fin de la réduction, on voit de nombreux jets d'oxyde de carbone se dégager et brûler avec une flamme bleue. On obtient ainsi des lingots d'acier brut qu'il ne reste plus qu'à fondre, soit dans des creusets, soit sur la sole d'un four à réverbère.

Par ce procédé, les réactions s'effectuent dans toute l'étendue d'une masse solide par un mélange intime des matières en présence, et ces matières ne sont soumises à la fusion qu'après leur réaction. Le minerai étant alors réduit, son action sur les parois des appareils de fusion est à peu près nulle.

On peut obtenir ainsi tous les degrés de carburation par l'emploi de proportions déterminées de fonte et d'oxyde.

De l'emploi du gaz pour l'obtention de hautes températures; par MM. L. FORQUIGNON et A. LECLERC (2).

Le fourneau adopté par les auteurs pour chauffer à de hautes températures des creusets de 15 à 20 centimètres cubes est une combinaison des fours Perrot et Schlœsing. Il se compose d'une enveloppe intérieure et d'un couvercle mobile; celui-ci s'appuie sur un rebord inférieur de l'enveloppe intérieure; ses parois sont très-épaisses, une chemise de tôle mince à laquelle est soudée une poignée sert à les consolider. Il présente à son bord inférieur huit ouvertures livrant passage aux gaz de la combustion.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 80.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 116.

Le creuset est soutenu au centre de l'enveloppe par un support en gros fil de platine. Si l'on insuffle dans la cavité intérieure un mélange d'air et de gaz enflammé, ce mélange circulera d'abord autour du creuset, puis dans l'espace annulaire compris entre le couvercle et l'enveloppe intérieure, et sortira par les huit ouvertures du couvercle. A quelques centimètres au-dessous de l'orifice circulaire inférieure se trouve la buse d'un chalumeau tel que ceux qu'on emploie pour souffler le verre. On allume, et l'on donne un peu de vent, de façon à porter le fond du creuset au rouge. Ce réglage s'observe à l'aide d'un petit miroir. On règle alors progressivement l'arrivée de l'air et du gaz.

On a pu fondre avec cet appareil, en 12 minutes, 38 gr. 4 de fer doux. La pression du gaz était de 34 millim. d'eau, et celle de l'air de 110 millim. de mercure. Le diamètre de l'orifice d'arrivée du vent était de 2 millimètres.

De la composition des eaux de lavage des marcs de soude oxydés pour la régénération du soufre; par M. C. STAHLSCHMIDT (1).

Avant d'entrer dans l'étude des eaux de lavage, l'auteur expose le traitement qu'on fait subir aux marcs de soude.

Les résidus de soude, au sortir des paniers à lixiviation, sont directement transportés dans les caisses à oxyder. Quand les caisses sont remplies, on fait passer pendant 12 à 16 heures un courant d'air sous une pression de 4 millim. d'eau; on lessive alors à l'aide d'eaux ayant déjà servi; puis on recommence l'oxydation pendant environ le même temps, et on lave de nouveau. On réitère cinq à six fois ces opérations. Les résidus sont, dans ces conditions, complètement épuisés. Les eaux obtenues marquent de 10 à 12° Baumé. Les liquides, après décantation, sont dirigés dans l'appareil à décomposition. Ce dernier consiste en un tonneau de bois doublé de plomb, muni à l'intérieur d'un agitateur et fermé par un couvercle hermétique, portant une tubulure de dégagement. Sur la paroi de ce tonneau se trouvent, à la partie supérieure, des tubes qui servent à introduire les eaux de lavage et l'acide chlorhydrique.

Sur le côté opposé à ces tubes se place un tuyau qui laisse partir les eaux contenant le soufre en suspension. On peut, à

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, p. 229.

l'aide d'un tuyau de vapeur, chauffer le contenu du tonneau vers 60°. Il y a aussi de petits robinets destinés à faire les prises d'essai.

On introduit dans ce tonneau, alternativement et par petites portions, de la liqueur et de l'acide chlorhydrique à 20°. On commence par l'introduction de la liqueur sulfureuse. Les proportions varient de 7 à 8 de liqueur pour 1 d'acide. Pendant l'introduction des liquides, on remue la masse à l'aide de l'agitateur. Quand le vase est plein, on chauffe vers 60°; puis on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'une prise d'essai sente franchement l'acide sulfureux.

-Les eaux contenant le soufre en suspension sont mises dans des caisses de dépôt disposées l'une après l'autre. On laisse environ un tiers de ce liquide dans le tonneau. La solution de chlorure de calcium d'où s'est déposé le soufre est rejetée comme sans valeur.

D'après plusieurs chimistes et d'après les recherches de l'auteur, les eaux de lixiviation des marcs de soude contiennent :

CaS^5 ; $4\text{CaO}, \text{CaS}^4 + 18\text{Aq}$; CaSO^4 ; CaSO^3 ; $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$; NaHS ; CaH^2S^2 .

Pour déterminer la composition de ces eaux de lixiviation, on dose l'acide sulfureux, l'acide hyposulfureux et l'acide sulfurique, puis l'acide sulfhydrique des sulfhydrates, ensuite le sodium, le calcium et la totalité du soufre, et enfin le soufre et le calcium, qu'on sépare par l'acide carbonique.

Dosage des acides sulfureux, hyposulfureux et de l'acide sulfurique.—Ordinairement, dans la pratique, on dose ensemble les acides sulfureux et hyposulfureux, en décomposant la liqueur sulfureuse par une solution neutre de sulfate de zinc ou de chlorure de zinc; on filtre, on lave le précipité et on dose les acides contenus dans la partie filtrée à l'aide d'une solution titrée d'iode.

Le lavage du précipité de sulfure de zinc se fait difficilement; de plus, il faut faire bouillir pour enlever l'acide sulfhydrique, sans quoi on trouve un chiffre trop élevé.

L'emploi du chlorure de manganèse est préférable, parce que le sulfure de manganèse se rassemble et se lave mieux que celui de zinc. Mais la méthode la plus commode consiste à faire passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à disparition de l'odeur sulfhydrique. Il se précipite du soufre et du car-

bonate de chaux qu'on sépare facilement par filtration. Le liquide filtré est porté à l'ébullition ; il se précipite de nouveau du carbonate de chaux qui était dissous par l'acide carbonique, puis on procède au titrage par la liqueur titrée d'iode. Dans tous ces cas, les sulfites sont transformés par l'acide sulfhydrique dégagé en acide hyposulfureux, ce dont il faut tenir compte dans le titrage. On ajoute à une prise de l'eau mère de l'alcool absolu qui précipite le sulfite de chaux, et on dose ainsi le sulfite existant dans les eaux des marcs ; on a l'hyposulfite, par différence.

On dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. La totalité de la chaux contenue dans les eaux mères se dose à l'aide du procédé connu, par l'oxalate d'ammoniaque.

La quantité totale de soude s'obtient à l'état de chlorure, en faisant bouillir les eaux de lixiviation avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout le soufre soit précipité ; on filtre, on précipite la chaux par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, et on a dans la liqueur filtrée le chlorure de sodium.

Pour avoir le poids de soufre contenu dans la liqueur, on la traite par du chlorure de cuivre pulvérisé, puis on ajoute de l'acide nitrique fumant, et l'on chauffe. Une partie du soufre reste insoluble, l'autre partie est dosée à l'état de sulfate de baryte.

On dose les sulphydrates à l'aide d'une solution titrée de potasse.

En retranchant du poids total du soufre celui contenu dans les sulfites, hyposulfites, sulfates et sulphydrates, on obtient le soufre qui était à l'état de polysulfures. On trouve, en faisant la même opération sur la chaux, la quantité de chaux qui forme ces polysulfures.

En analysant ainsi des eaux de lavage obtenues comme il a été dit, on est arrivé aux résultats suivants :

CaS ⁵	0,309.
4CaOCaS ⁴ +18Aq.....	1,106.
Ca SO ⁴	0,033.
Ca SO ³	0,275.
Na ² S ² O ³	0,845.
CaH ² S ²	0,070.
NaHS.....	0,387.
S.....	0,124.

Pourpre pour colorer les poteries; par M. H. SCHWARTZ (1).

L'auteur remplace le pourpre de Cassius en mélangeant une solution étendue d'aluminate de soude avec une solution étendue de chlorure d'or.

L'alumine précipitée se mélange avec l'oxyde d'or, qui se précipite en même temps. La masse, séchée et portée au rouge, devient d'un beau rouge clair, couleur qui subsiste dans les fondants plombifères.

Cette couleur donne un fort beau rose sur la porcelaine.

Coloration en noir de la paraffine, stéarine, etc.; par M. BETTGER (2).

Le procédé employé a l'avantage de ne pas diminuer la quantité de lumière produite.

On fond la paraffine ou stéarine, etc., et on la chauffe quelques minutes avec des noix de l'*Anacardium orientale* concassées. Ces noix contiennent une graisse végétale noire qui se combine à la matière qu'on veut colorer sans nuire à sa qualité.

Recherche du brome et de l'iode dans les phosphates calcaires; par M. F. KUHLMANN (3).

En traitant industriellement les phosphates de chaux des environs de Montauban par l'acide sulfurique, pour les transformer en superphosphates, l'auteur a remarqué qu'au moment du mélange, il se manifeste des vapeurs violettes d'iode. La présence de traces de cet élément a déjà été signalée dans un phosphate de Staffel près Limbourg; M. Fremy a reconnu sa présence dans la phosphorite du Lot.

Cette observation tend à établir un caractère général pour les divers phosphates naturels, et à faire supposer que l'origine de l'iode pourrait bien être la même que celle qui amène ce corps dans l'eau de la mer, et par suite dans les plantes ma-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, p. 426.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, p. 490.

(3) *Comptes rendus*, t. Lxxv, p. 1678.

rines. L'auteur n'a pas pu constater la présence du brome à côté de l'iode, c'est tout au plus s'il en existe des traces inappréciables. Peut-être les phosphates du Lot pourront-ils être traités industriellement pour l'extraction de l'iode.

Sur une application nouvelle de la réduction des sels d'argent pour obtenir la reproduction des dessins ; par M. RENAULT (1).

On sait que les oxyels d'argent imprégnant du papier ou une étoffe sont réduits par le cuivre, l'hydrogène (pur?), les vapeurs de phosphore, tandis que les sels haloïdes d'argent ne le sont pas à froid.

Si donc on place un dessin sur une feuille de carton préparée préalablement aux vapeurs d'acide chlorhydrique, et si, par-dessus le dessin, on applique une feuille de papier sensibilisé, les vapeurs d'acide tamisant à travers le dessin transformeront le sel d'argent du papier en chlorure, sauf les parties correspondant aux traits du dessin et qui forment écran. La feuille sensibilisée, appliquée ensuite sur une feuille de cuivre, laissera apparaître la reproduction du dessin. Au lieu d'une plaque de cuivre, on peut se servir d'hydrogène ou de vapeurs de phosphore entraînées par l'acide carbonique. La sensibilisation du papier a lieu avec une solution d'azotate double de fer et d'argent qui n'est pas impressionné par la lumière. Pour fixer l'image, on lave le papier à l'eau salée renfermant un peu de bioxalate de potasse, puis avec une solution d'hyposulfite de soude et de sel marin.

On peut reproduire par ce procédé les dessins, les gravures et l'écriture faite au moyen de l'encre autographique, de l'encre d'imprimerie ou au crayon gras.

Présence du phosphore dans les cendres de la houille ; par MM. LE CHATELIER et DURAND-CLAYE (2).

Les auteurs ont établi, par un grand nombre d'analyses faites sur des échantillons variés, que les cendres de la houille renferment généralement du phosphore et que la présence de ce corps ne doit pas être négligée au point de vue métallurgique. En effet, une houille rendant 65 % de coke et produisant 8 % de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1766.

(2) *Comptes rendus de la Société d'encouragement*, n° 2.—24 janvier 1873.

cendres, si ces dernières contiennent $1\frac{1}{2}\%$ d'acide phosphorique, on introduit 2^{kil}.210 d'acide phosphorique, correspondant à 0^{kil}.966 de phosphore, dans une tonne de fonte qui exige 1,200^{kil}. de coke. La fonte, par le seul fait de l'emploi du coke, contiendrait donc 0,0966% de phosphore en dehors de celui fourni par le minerai et la castine et pourrait devenir impropre à la fabrication de l'acier.

En ajoutant à la valeur du phosphate celle du sulfate de chaux, des alcalis, etc., que renferment la cendre, la propriété qu'elle possède de fixer les engrais solubles et de diviser les terres fortes, on reconnaîtra que la cendre de houille peut être employée, dans beaucoup de cas, comme un amendement utile.

Traitement des résidus des pyrites cuivreuses (1).

Ce traitement, qui repose sur plusieurs méthodes de laboratoire, est appliqué industriellement en Angleterre à Farow, sur les bords la Tyne, près Newcastle, sous la direction de M. Gibbs.

Les résidus cuivreux, provenant de certaines pyrites et principalement de celles d'Espagne, après avoir été brûlés pour la fabrication de l'acide sulfurique, sont traités dans le but d'extraire le métal qu'ils renferment. Ces résidus contiennent encore 4 % de soufre; on y ajoute de la pyrite naturelle jusqu'à ce que cette teneur soit de 5 et 7 % de sel marin. On mélange intimement, on grille au rouge à peine sombre pendant douze heures environ. Dans ce traitement, le sel marin est transformé en sulfate de soude, et le cuivre en chlorure de cuivre. Ce dernier est décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré, en mettant à part les premières parties du précipité qui renferment de l'argent et qui sont soumises à un traitement spécial. Le sulfure de cuivre qui constitue la masse du précipité est desséché, fondu dans un four à réverbère, grillé, et ensuite traité par les procédés ordinaires d'affinage.

Le sulfate de soude est recueilli en évaporant à siccité la solution dans laquelle la précipitation a été faite. On le mélange alors avec du charbon, on le calcine et on le transforme en sulfure de sodium. Ce sulfure est dissous, puis décomposé par un courant

(1) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 1. — Janvier 1873, communication de M. Georges Lemoine.

d'acide carbonique privé d'oxygène libre. On obtient ainsi du carbonate de soude et de l'hydrogène sulfuré qui se dégage et qui sert à précipiter le cuivre des pyrites grillées pour une opération suivante.

L'acide carbonique est produit par deux cubilots, chargés l'un de coke et l'autre de carbonate de chaux ; un courant d'air forcé produit de l'oxyde de carbone dans le premier, et ce gaz, mêlé avec une proportion d'air exactement réglée, s'oxyde en passant dans le second, qui produit aussi, par lui-même, de l'acide carbonique provenant de la décomposition du carbonate de chaux.

Production du chlore et régénération du peroxyde de manganèse; par M. WELDON (1).

Ce procédé est fondé sur la réoxydation du protoxyde de manganèse par l'oxygène de l'air, en présence d'un lait de chaux en excès. Le mélange de chlorure de manganèse et d'acide chlorhydrique provenant de la fabrication du chlore est neutralisé d'abord par de la chaux ou de la craie, et, après que les matières insolubles se sont déposées, la partie liquide est dirigée dans l'appareil d'oxydation.

On y ajoute alors une quantité de lait de chaux qui soit telle que, pour un équivalent de chlorure de manganèse, on ait 1,6 équivalent de chaux. Le manganèse se précipite en magma à l'état de protoxyde de manganèse mélangé avec un excès de chaux; on le suroxyde en injectant un courant d'air dans le liquide, et en maintenant une température de 50° environ. L'air pénètre dans la masse par des trous pratiqués à l'extrémité de tubes installés de manière qu'il soit, le plus possible, en contact avec le liquide. L'insufflation est maintenue jusqu'à ce que la proportion de l'oxyde de manganèse n'augmente plus entre deux essais consécutifs, c'est-à-dire à peu près pendant deux heures par chaque tonne de chlorure de chaux à produire. Dans cet état, le bioxyde de manganèse, mêlé d'un peu d'excès de chaux, forme une masse liquide très-fluide; on décante le chlorure de calcium qui surnage dans les réservoirs où on a abandonné le mélange au repos, et on emploie directement et sans

(1) *Comptes rendus de la Société d'encouragement*, n° 1. — Janvier 1873.

lavage le précipité pour une nouvelle opération de chlore, en recommençant le cycle des opérations.

En établissant le prix par tonne de chlorure de chaux, dont la valeur est de 350 francs environ, on trouve que la dépense en force motrice peut être évaluée à 5 fr. 75 c. ; le prix de la chaux employée étant à 12 fr. 50 c. M. Weldon pense que la quantité totale d'acide chlorhydrique employée dans son procédé ne s'élève qu'à 62 p. 0/0 de celle qui serait nécessaire en opérant par l'ancien procédé, avec consommation de peroxyde de manganèse. Cela provient de l'impureté du peroxyde naturel qui contient une certaine proportion de matières étrangères, par laquelle une partie de l'acide employée est absorbée en pure perte. Le prix de revient du chlorure de chaux fabriqué par cette méthode est abaissé de plus de moitié.

M. Weldon régénère encore le bioxyde de manganèse par un second procédé, en remplaçant la chaux par la magnésie.

Dans la fabrication du chlore pendant la marche des appareils, on trouve dans les cuves de grès un mélange de chlorure de manganèse et de chlorure de magnésium. Cette dissolution est évaporée à sec, puis maintenue à une certaine température en présence d'un courant d'air. Le chlorure de magnésium seul fournirait de l'acide chlorhydrique et de la magnésie, mais en présence du manganèse il se produit une oxydation de ce dernier, qui forme avec la magnésie un composé particulier, nommé par M. Weldon manganite de manganèse ; en même temps, il se forme du chlore libre. On obtient donc par cette évaporation à siccité, et ce grillage sous l'influence d'un courant d'air, un composé oxygéné de manganèse avec la magnésie et du chlore. Le chlore est dirigé sur les chambres à chlorure de chaux, et le résidu solide de l'opération est retraité dans les cuves de grès, par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Le chlore engendré par cette méthode a donc deux origines, la réaction ordinaire qui s'opère dans les cuves en grès, et le produit, bien plus abondant, du grillage des résidus de manganèse et de magnésie. Ce dernier est mélangé d'air, comme celui obtenu par le procédé de M. Deacon, mais en appliquant les appareils indiqués par ce dernier inventeur, on arrive facilement à vaincre les difficultés qui résultent de ce mélange d'air et de chlore et à ne pas dépasser une perte de 5 0/0. En

définitive, on parvient ainsi, en dépensant du charbon et de l'acide chlorhydrique, à obtenir du chlore d'une manière continue et en quantité suffisante.

Revue des Brevets français.

94193. — *Procédé chimique à l'aide duquel, en employant la tige et la feuille du balisier dit canne de l'Inde, appartenant à la famille des Marantacées, on obtient divers produits industriels.*

— JAUBERT ET HIRSCHLER (Marseille), 29 février 1872.

Les procédés chimiques décrits dans ce brevet sont les mêmes que ceux employés usuellement pour préparer le chanvre, le lin, etc., en substituant aux matières premières la feuille de balisier. Celle-ci peut être utilisée aussi pour la fabrication de la pâte à papier et pour la préparation d'une nouvelle espèce de tabac à fumer.

Le balisier doit être récolté au mois d'août.

94196. — *Procédé de régénération des soies (système Louis-Lyon).* — LYON, 15 février 1872.

Ce brevet contient la description de divers appareils permettant de réaliser les opérations suivantes :

1° Le triage, c'est-à-dire la division et le classement par grandeur, par qualité et couleur des soies ; — 2° le lavage ; — 3° le séchage ; — 4° le repassage ; — 5° l'effilochage.

Il se produit dans cette dernière opération des produits de valeurs différentes, les fibres longues pouvant être cardées et reflées et les fibres courtes, sorte de duvet, qui conviennent admirablement pour être feutrés.

94206. — *Procédé de fabrication de pulpe de papier de bois par voie chimique.* — UNGERER, 12 février 1872.

Il est décrit dans ce brevet un appareil continu permettant de préparer économiquement la pâte à papier de bois, en appliquant la vapeur d'eau sous pression en présence de la soude caustique, de manière à opérer la cuite, le lessivage et le lavage continus des fibres.

94207. — *Perfectionnements dans les appareils à épurer le gaz d'éclairage.* — WALKER, 15 février 1872.

Nous renvoyons au brevet même pour les dispositions spéciales

et les procédés mécaniques appliqués aux divers appareils permettant l'épuration du gaz.

94209. — *Perfectionnements dans le traitement des huiles hydrocarburées.* — YOUNG, 10 février 1872.

Brevet anglais. Voy. ce recueil. t. XIX, p. 95.

94213. — *Procédé de fabrication du carbonate de soude par l'ammoniaque.* — BOULOUVARD (Marseille), 5 mars 1872.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées de chlorure de sodium et de bicarbonate d'ammoniaque, il se produit par double décomposition un précipité de bicarbonate de soude que l'on recueille et qu'il suffit de calciner pour le transformer en carbonate neutre de sodium.

A une solution d'ammoniaque contenant 9,25 à 9,50 % de gaz ammoniac, on ajoute une quantité suffisante de chlorure de sodium pour la saturer complètement. On obtient une liqueur contenant des quantités équivalentes de sel marin et d'ammoniaque dans la plus petite quantité d'eau.

Dans cette liqueur on fait alors passer un courant d'acide carbonique jusqu'à refus ; il se produit un abondant précipité de bicarbonate de soude ; ce précipité est claircé ou lavé avec une solution de bicarbonate de soude ou à l'eau, afin d'enlever l'excès d'eaux mères ; puis calciné en vase clos, afin de pouvoir recueillir l'acide carbonique dégagé.

Le carbonate neutre de soude est à 90°. Si l'on n'a pas claircé le précipité de bicarbonate de soude, il ne marque que 82°.

Les eaux mères contiennent la presque totalité de l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, et sont en outre saturées de bicarbonate de soude. Pour extraire l'ammoniaque et l'acide carbonique, on les soumet d'abord à une ébullition modérée qui enlève l'acide carbonique à l'état libre ou à l'état de carbonate d'ammoniaque, en régénérant une quantité équivalente de chlorure de sodium. Lorsqu'elles ont perdu toute odeur ammoniacale, on y ajoute un lait de chaux et l'on continue à chauffer. Le gaz ammoniac déplacé par la chaux se dégage et est recueilli par les moyens ordinaires. L'ammoniaque ainsi régénérée est ramenée par une addition d'eau à la composition de 9,25 % et saturée de chlorure de sodium ; elle rentre ensuite dans la fabrication.

L'acide carbonique est obtenu en même temps que la chaux,

par la décomposition du carbonate de chaux en vase clos, sous la double influence de la chaleur et de la vapeur d'eau.

Cette fabrication comprend donc six opérations distinctes savoir :

- 1° Préparation de la dissolution ammoniacale de sel marin.
- 2° Carbonatation.
- 3° Filtration et clairçage.
- 4° Calcination.
- 5° Régénération de l'ammoniaque.
- 6° Préparation de l'acide carbonique.

Pour la description des appareils permettant de réaliser économiquement ces différentes opérations, nous renvoyons au brevet même.

94219. — *Moyen de dorer l'aluminium.* — CLERMONT, 15 février 1872.

L'inventeur recouvre d'abord l'aluminium par le procédé de nickelage de M. Adams de Boston, puis passe ensuite les pièces dans un bain à dorer.

94226. — *Procédé dit d'imperméabilisation, par l'emploi de la paraffine, sur toutes les matières poreuses en général.* — GINET ET CAUDRELIER, (Valence, Drôme) 2 mars 1872.

Ce procédé consiste à dissoudre la paraffine dans un hydrocarbure puis à appliquer cette solution, suivant les usages, à une température de 50°.

94238. — *Système combiné d'appareils pour la fabrication économique de l'oxygène par l'air atmosphérique.* — TESSIÉ DU MOTAY, 16 février 1872.

Ce brevet décrit de nouveaux moyens et appareils spéciaux qui complètent au point de vue physique et mécanique la réalisation industrielle de l'obtention de l'oxygène par la méthode décrite dans le brevet pris le 23 septembre 1865. — A l'aide de cet ensemble d'appareils, on peut isoler l'oxygène de l'air atmosphérique. Les appareils décrits dans ce brevet sont : le décarbonateur, le régulateur de vapeur, les tubes en serpentins sécheurs, la cornue de surchauffe, les cornues à grille intérieure bombée pour les manganates, enfin le condensateur.

94264. — *Procédé agricole pour recueillir les eaux mères dans les marais salants de l'ouest et en extraire les sels divers qu'elles*

contiennent, dans le but d'employer soit ces sels, soit les eaux elles-mêmes à la fertilisation des terres. — NEPVEU (Sables-d'Olonne, Vendée), 29 février 1872.

Ce procédé comprend trois phases distinctes : La récolte des eaux mères, l'extraction des sels, l'emploi des eaux et des sels.

La récolte des eaux mères peut se faire, soit directement en installant dans le cristalliseur, un petit réservoir, soit en réunissant plusieurs cristalliseurs et en élevant les eaux mères au moyen de conduites spéciales, soit enfin au moyen de corps absorbants.

Les eaux mères sont évaporées ou appliquées directement en les mélangeant à du fumier ou autres engrais, ou enfin déversées sur le sol même.

94271. — *Procédé de tannage dit tannerie accélérée.* — TOUAILLON, 20 février 1872.

Ce brevet décrit une composition spéciale permettant de tanner en moins de six jours toutes espèces de cuirs. Le travail de rivière reste le même que dans les procédés ordinaires.

Les substances qui entrent dans la combinaison de la nouvelle liqueur tannante sont le cachou, le sumac et principalement la racine de tabac. — Pour 100 kilogrammes on prend :

10 kilogrammes	de racine de tabac.
60	— de cachou.
20	— de sumac.

Après un contact de six jours dans la liqueur provenant de l'extrait de ce mélange, les peaux sont tannées et peuvent subir le travail de la corroyerie.

100 kilogrammes du mélange précédent dans 500 kilogrammes d'eau permettent d'obtenir des cuirs forts ou mous bien tannés.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 7 MARS 1873.

Présidence de M. Ph. de Clermont.

Sont nommés membres résidents :

M. HANRIOT, 103, boulevard Saint-Michel;

M. VIOLETTE, 1, rue Taranne ;

M. LUCIEN BONDONNEAU, chimiste, 17, rue de l'Argonne.

M. AUBERGIER, doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, est nommé membre non résident. (Souscripteur perpétuel.)

M. MAUMENÉ présente quelques observations sur la combinaison de sucre et de chlorure de potassium décrite récemment par M. Violette. Cette combinaison, d'après M. Maumené, est un produit d'addition et non de substitution ; il est orthorhombique et non clinorhombique ; en outre, il renferme deux molécules d'eau de cristallisation.

M. Maumené, parlant ensuite de la réaction de l'acide carbonique sur le gaz des marais sous l'influence de l'effluve électrique, affirme, d'après les calculs basés sur sa théorie, que l'acide qui prend naissance ne peut pas être de l'acide acétique, mais qu'il doit avoir pour composition : $C^{46}H^{44}O^{48}$ (en équivalents).

M. FRIEDEL fait connaître le mode de préparation dont M. Silva et lui font usage pour obtenir la pinacone. Ce mode de préparation repose sur le traitement de l'acétone par l'hydrogène naissant produit par le sodium et l'eau.

Dans une série de fioles, on place une solution de carbonate de potassium et une couche d'acétone, insoluble dans la solution aqueuse, puis l'on projette successivement dans chaque fiole des fragments de sodium qui flottent dans la couche d'acétone humide et qui, en décomposant l'eau, produisent de l'hydrogène : ce gaz

agit alors à l'état naissant sur l'acétone. On répète cette addition de sodium un grand nombre de fois, puis l'on décante le liquide surnageant, on le dessèche et on le distille. Avec 6 à 700 grammes d'acétone et 200 grammes de sodium on obtient ainsi 250 à 300 grammes d'alcool isopropylique et environ 30 grammes de pinacone.

M. TOMMASI décrit la chloracétylurée qu'il a obtenue par l'action du chlorure d'acétyle chloré sur l'urée. C'est un composé cristallisé en fines aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante. L'auteur mentionne, en outre, ses propriétés physiologiques.

M. WEST offre à la société un exemplaire de l'ouvrage qu'il vient de publier, et qui est intitulé : *Statistique des volumes des équivalents chimiques*.

Il annonce l'intention de revenir dans la prochaine séance sur les principes qui sont à la base de cet ouvrage.

M. GRIMAUX confirme les indications qu'il a déjà données sur la manière dont se comporte le composé $C^{16}H^8Cl^2(OH)^2$ (obtenu par saponification du tétrachlorure de naphthaline) en présence de l'hydrogène naissant, ou sous l'influence de l'eau à une température élevée. Dans le premier cas, il se produit du naphtol $C^{10}H^8O$; dans le second cas, un oxynaphtol $C^{10}H^8O^2$, qui paraît être l'hydronaphtoquinone.

M. de CLERMONT présente une note de M. LASNE sur un nouvel appareil très-simple, destiné à faire le vide. Le petit appareil, qui est mis sous les yeux de la société, est basé sur le principe mécanique de l'ajutage divergent.

M. JUNGLEISCH communique les premiers résultats de ses recherches sur l'action de l'eau, à une température élevée, sur l'acide camphorique. A 180° , on obtient un acide inactif cristallisé en houppes blanches; cet acide n'a pas pu être dédoublé en acides droit et gauche; il est peut-être identique à l'acide mésocamphorique de M. Wreden. Si l'on porte la température à 280° , on obtient un acide différent, également inactif et qui, d'après un examen comparatif, paraît être l'acide inactif dédoublable ou paracamphorique de M. Chautard.

M. BOUCHARDAT signale un accident arrivé au laboratoire du Collège de France. La plaque de verre de 1 centimètre environ d'épaisseur, sur laquelle reposait une cloche privée d'air par la machine pneumatique, s'est rompue avec violence en renversant la cloche et projetant l'acide sulfurique, placé au-dessous, à la figure de l'opérateur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur un appareil d'aspiration; par M. H. LASNE, ingénieur des arts et manufactures.

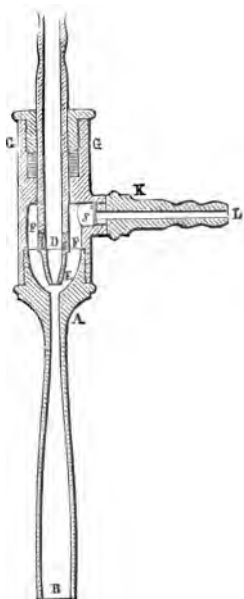
Cet appareil est fondé sur un principe de mécanique connu de longue date sous le nom de principe de l'ajutage divergent. Voici en peu de mots l'explication du phénomène qui se passe.

Si nous faisons écouler de l'eau dans une conduite dont le diamètre va en s'élargissant d'une façon continue, la même masse d'eau traverse pendant un temps déterminé chacune des deux sections extrêmes; mais de la première à la seconde, elle a perdu une partie de sa vitesse. Cette perte est nécessairement due à une force qui s'oppose au mouvement du liquide, et si nous négligeons les frottements, il reste la différence des pressions qui s'exercent sur les deux sections considérées. La pression doit donc varier d'une section à l'autre; elle doit être plus faible là où la vitesse est plus grande, c'est-à-dire dans la section étroite.

En effet, l'extrémité large du tube divergent débouchant dans l'atmosphère, l'eau y est soumise à la pression atmosphérique; et si nous faisons communiquer le pourtour de la partie la plus étroite avec un tube barométrique, nous voyons le mercure s'élever jusqu'à une hauteur déterminée. En calculant convenablement le rapport des deux sections, on peut faire monter le mercure à une hauteur qui ne diffère de celle du baromètre que de la tension de la vapeur d'eau à la température de l'expérience. C'est une limite qu'on ne saurait évidemment dépasser avec cet appareil. En mettant l'appareil en communication avec un récipient, sous l'influence d'une pression supérieure à celle qu'elle peut supporter, la veine se contracte et entraîne de l'air avec elle: on voit la pression baisser dans le récipient, et le phénomène continue jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on ait atteint la limite signalée.

C'est sur ces principes qu'est construit l'appareil. Sa partie importante est le tuyau divergent AB dont nous avons parlé; l'eau est amenée par un autre tuyau CD qui débouche en face du premier par un orifice E un peu plus étroit. Ces deux tuyaux sont emboîtés dans une chambre commune F, qu'on peut mettre en

communication par un orifice latéral KL avec les appareils dans lesquels on veut faire le vide. Le tuyau supérieur peut glisser



dans une sorte de presse-étoupes G, ce qui permet de faire varier à volonté la distance des deux orifices. Destiné à fonctionner dans les laboratoires, où, plusieurs robinets étant branchés sur la même conduite, la pression de l'eau varie suivant qu'on les ouvre ou qu'on les ferme, cet appareil a présenté un inconvénient : le vide étant fait en partie, l'eau, dont la pression diminuait dans une trop forte proportion, pouvait, au lieu de continuer son chemin, être aspirée dans la cloche. Il était facile d'y remédier, en plaçant une soupape S qui s'ouvre de dehors en dedans, et qui permet à l'air de passer sans lui permettre de revenir sur ses pas. Cette soupape, outre qu'elle obvie à l'inconvénient signalé plus haut, présente l'avantage de tenir le vide comme un bon robinet.

L'appareil est représenté à la moitié de sa grandeur réelle. Les dimensions qu'il possède sont celles qui conviennent pour les conditions où il est placé au laboratoire des hautes études de la Sorbonne. Elles diffèrent un peu de celles que donne le calcul, ce qui devait être, puisque ce dernier ne tient pas compte des frottements. Il donne encore le vide à la limite indiquée sous une chute de 10^m. La seule dimension à changer pour l'appliquer à une chute moindre serait le diamètre inférieur du tube divergent. Cependant, nous ne saurions affirmer qu'il puisse s'appliquer à une chute très-faible.

Voici les conditions où nous opérons. La chute réelle est de 18^m. La chute effective, c'est-à-dire celle qu'on pourrait déduire de la vitesse de l'eau à la sortie du petit orifice, est très-variable, par suite des causes que nous avons signalées : elle oscille entre 10^m et 15^m. La perte de charge peut donc aller jusqu'à 8^m, ce qui n'a rien d'étonnant, si on considère les nombreuses conduites

branchées les unes sur les autres et les orifices qui peuvent s'ouvrir en chemin.

En ouvrant plus ou moins le robinet d'eau, on peut obtenir toutes les pressions comprises entre la pression atmosphérique et la tension maximum de la vapeur d'eau.

Sous chaque pression, on peut faire passer un volume d'air variable avec l'ouverture du robinet. Pour une même ouverture, ce volume, ramené aux conditions normales, varie avec la pression ; mais, dans les conditions où il passe dans l'appareil, il est à peu près constant. Ceci est une loi purement empirique dont je ne garantis point l'exactitude rigoureuse, ni la généralité complète. Je pense cependant qu'on peut la considérer comme approchée. Cette dépense constante serait de 1 litre d'air en 51 secondes. Nous avons néanmoins obtenu des résultats isolés qui s'écartent beaucoup de cette valeur : une expérience, par exemple, a donné une dépense d'air de 1 litre en 24 secondes. Cette étude a évidemment besoin d'être complétée.

Comme conséquence vérifiée de la loi, nous citerons la suivante, qui est d'ailleurs la plus intéressante pour les applications. Si nous calculons, d'après les données précédentes, ce que deviennent les pressions dans une cloche au bout de temps croissant en progression arithmétique, nous trouvons qu'elles doivent décroître en progression géométrique ; pour une cloche de 7 litres, par exemple, et pour des temps variant de 12 en 12 minutes, on doit observer les pressions suivantes :

Temps en minutes.	0'	12'	24'	36'	48'	60'
Pression en millim.	760 ^{mm}	380 ^{mm}	190 ^{mm}	95 ^{mm}	47,5 ^{mm}	24 ^{mm}

L'expérience vérifie très-sensiblement ces résultats sauf pour le dernier : à partir de 25^{mm} environ, la pression baisse plus lentement qu'elle ne devrait, et cela pour deux raisons : la première, c'est que l'évaporation de l'eau qui s'écoule devient très-active, ce qui constitue une nouvelle quantité de gaz à entraîner ; la seconde, c'est que la moindre fuite dans l'appareil a alors une grande influence. Dans ces conditions, on ne peut guère descendre au-dessous de 15 à 18^{mm} de mercure. Encore n'atteint-on ce résultat qu'au bout de 1 heure 1/2.

Pourtant, si on met simplement l'appareil en communication avec un baromètre ou un manomètre à vide, on obtient à la température ordinaire un vide de 7 à 8^{mm}.

Quant à la dépense d'eau, voici la moyenne de quelques expériences.

Chute effective 15^m. L'appareil est ouvert à l'air libre : la pression sur la veine est la pression atmosphérique. La dépense par minute est de 2^{lit} 40.

L'appareil fonctionne sous une pression de 8^m. La chute effective est de 14^m. La dépense par minute est de 3 litres.

On conçoit très-bien que la dépense doive augmenter quand la pression diminue : c'est comme si l'orifice débouchait sous la cloche d'une machine pneumatique après avoir été ouvert à l'air libre. On voit en même temps que la chute effective doit diminuer, puisque, la vitesse augmentant, les pertes de charge doivent augmenter.

Effet utile. Nous avons vu qu'en 1 heure, sous des pressions d'eau variant de 14 à 15^m, la pression de l'air baisse dans une cloche de 7 litres de 760^{mm} à 24^{mm}. Le travail produit par la détente de l'air dans ces circonstances est environ de 70 kilogrammètres. La dépense d'eau pendant le même temps est de 162 litres. Le travail qu'elle produit équivaut à 2,300 kilogrammètres. Ceci donne un effet utile de 3 %/0. Ce rendement est faible. Nous ferons néanmoins observer qu'on obtient toujours un rendement très-faible quand on veut obtenir un vide aussi approché. Dans tous les cas, si le rendement intéresse l'industrie, il importe peu pour un laboratoire, où la condition essentielle est la commodité.

Cette dernière condition, l'appareil la remplit à merveille, puisqu'il suffit d'ouvrir un robinet pour le mettre en marche, et pour qu'il continue à fonctionner sans qu'on s'en occupe, maintenant indéfiniment un vide approché, malgré les causes qui tendent à augmenter la pression.

Sans prétendre remplacer la machine pneumatique, il est très-commode pour beaucoup d'opérations que l'on a besoin d'exécuter sous une faible pression ; en particulier pour les distillations ou évaporations qui doivent se faire à basse température, et pour lesquelles la machine pneumatique est d'un usage difficile. Ainsi, il faut moins d'une heure pour évaporer un litre d'eau au bain-marie ; et ce temps est encore diminué si l'on a soin d'interposer un réfrigérant sur le trajet de la vapeur.

D'ailleurs, si on voulait avoir un appareil marchant plus vite, il suffirait d'augmenter proportionnellement les dimensions. En doublant par exemple les dimensions linéaires, on quadruplerait

les sections, et par suite l'effet produit : un quart d'heure suffirait alors pour fait le vide dans une cloche de 7 litres. Cependant, nous ne pouvons rien affirmer, n'ayant pas fait d'expériences sur un appareil de ces dimensions.

NOTA. — L'appareil construit par M. Bunsen, dans le même but, est fondé sur un principe tout différent. Il se compose d'un tuyau *cylindrique* de 30 à 40 pieds, c'est-à-dire de plus de 10 mètres. Or, on sait que dans un tuyau cylindrique, la pression varie d'un point à un autre en suivant la loi hydrostatique, c'est-à-dire comme si l'écoulement n'avait pas lieu. M. Bunsen, en mettant la partie supérieure de ce tuyau en communication avec un manomètre, a dû aussi obtenir le vide. Il est inutile, je pense, d'insister plus longuement sur la différence de ces deux appareils, qui n'ont qu'un point commun : l'effet obtenu.

Sur les sulfovinates ; par M. BERTHELOT.

On m'a prié récemment de publier les résultats des études que j'avais faites sur la formation de l'acide éthylsulfurique (sulfovinique), ces études paraissant offrir quelque intérêt en raison des applications thérapeutiques faites avec le sulfovinat de soude dans ces derniers temps.

Nous avons en effet commencé cette recherche méthodique, il y a treize ans, M. Péan de Saint-Gilles et moi, lors de nos travaux sur l'éthérification. Mais elle a été interrompue par la mort de mon regretté collaborateur et n'a pas été reprise. Cependant j'ai eu occasion, dans le cours de ma carrière scientifique, de faire quelques observations qui pourront être de quelque utilité. Je demande la permission de les résumer sous les titres suivants :

1^o Réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool ;

2^o Réaction de l'eau sur l'acide sulfovinique et les sulfovinates.

Je ferai à mesure l'application de ces observations à la préparation et à la conservation des sulfovinates.

I. — *Réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool.*

Cette réaction donne lieu à des produits très-divers, suivant la température.

1^o Si on mélange peu à peu les deux corps refroidis à l'avance, en évitant tout dégagement de chaleur et en maintenant le tout vers 0°, aucune réaction ne se produit d'abord ; mais sous l'influence d'un contact prolongé, il se forme peu à peu un acide sulfovinique particulier, dont les sels diffèrent de ceux de l'acide ordinaire, dans lesquels ils se transforment sous l'influence de

l'ébullition. Cet acide, aperçu pour la première fois par L. Svanberg (1) et revu par Gerhardt et par moi-même depuis, a été contesté dans ces derniers temps par M. Erlenmeyer, mais à tort, je pense ; l'auteur, n'ayant pas opéré avec les précautions nécessaires, a obtenu du premier coup l'acide ordinaire par deux voies différentes : de telle sorte qu'il a comparé les sels d'un seul et même corps.

L'existence de ces sulfovinates spéciaux, plus altérables que les sulfovinates ordinaires, peut être l'une des causes de l'altération spontanée des sels livrés à l'industrie. Je dirai plus loin comment on réussit à l'éviter.

2° L'acide concentré et l'alcool absolu, mélangés à volumes égaux et sans précautions spéciales, donnent lieu à un vif dégagement de chaleur et à la production de l'acide éthylsulfurique ordinaire. La quantité de cet acide qui prend naissance immédiatement varie suivant le mode du mélange, c'est-à-dire suivant le degré de l'échauffement local et les proportions relatives des matières qui se trouvent en contact, là où l'acide et l'alcool sont versés l'un dans l'autre.

Par exemple, en mélangeant sans précaution 1 partie en poids d'acide concentré et 5 parties d'alcool, j'ai trouvé qu'au bout d'une heure, 10 % de l'acide s'étaient changés en acide sulfovinique ; au bout de 24 heures, 26 %.

En mélangeant au contraire, avec précaution, 1 partie en poids d'acide concentré et 2 parties d'alcool, la proportion éthérifiée était à peu près nulle au bout d'une heure et s'élevait à peine à quelques centièmes au bout de 24 heures, bien que l'excès d'acide par rapport à l'essai précédent eût dû favoriser la combinaison.

Quoi qu'il en soit de ces premiers phénomènes, la combinaison se poursuit sous l'influence du temps et arrive vers une limite fixe qu'elle ne peut plus dépasser. Citons des chiffres.

Acide concentré et alcool absolu : à la température ordinaire ($\text{SO}^4\text{H}^+; \text{HO}$) + $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$) ont fourni, pour 100 parties d'acide sulfurique, les quantités suivantes d'acide sulfovinique :

Après 40 heures,	56,0
Après 90 heures,	59,0
Après 147 jours,	58,8

Ce terme n'a pu être dépassé.

(1) *Traité de chimie*, par Berzelius. Trad. française (1850), t. VI, p. 586.

La réaction est accélérée singulièrement par un échauffement convenable. En effet, il a suffi de porter le mélange à 100° pendant 4 heures pour obtenir 56,0 d'acide éthylsulfurique. Toutefois il ne faudrait pas prolonger trop longtemps le chauffage. En effet, au bout de 10 heures à 100°, il n'y avait plus que 42,0 d'acide éthylsulfurique. Cette action rétrograde est due à une formation plus lente d'éther ordinaire, produit aux dépens de l'acide éthylsulfurique et qui tend à régénérer de l'acide sulfurique.

3° La production de l'éther ordinaire deviendrait très-abondante si l'on élevait la température jusque vers 145°; vers 160 à 170° il se formerait même de l'éthylène, par suite d'une réaction plus profonde, bien que, dans ces limites de température, il subsiste toujours de l'acide éthylsulfurique, par suite de certains équilibres entre cet acide, l'éther, l'éthylène, l'acide sulfurique libre, l'alcool et l'eau (1); il convient cependant d'écarter avec soin de pareilles complications dans la préparation de l'acide éthylsulfurique.

Il faut donc porter la température vers 100° et la maintenir pendant quelques instants, pour provoquer la formation immédiate de l'acide éthylsulfurique sous sa forme la plus stable; mais on doit éviter soit d'élever plus haut la température, soit de maintenir trop longtemps la matière à 100°.

II. — *Réaction de l'eau sur l'acide sulfovinique et sur ses sels.*

Il me reste à parler maintenant de l'influence de l'eau sur la production de l'acide sulfovinique et de ses sels.

Cette influence se manifeste tout d'abord par ce fait que la formation de l'acide sulfovinique ne dépasse pas une certaine limite, 59 %, lorsque des équivalents égaux d'acide concentré et d'alcool sont en présence. Cette limite est due, comme dans la formation des autres composés éthérés, à la présence de l'eau, produit nécessaire de l'éthérification. L'eau décompose en sens inverse l'acide sulfovinique pur, ce que l'on peut vérifier par des expériences directes; et la décomposition s'arrête précisément à la même limite que la combinaison réciproque.

Entre ces quatre corps : alcool, acide sulfurique, acide sulfovinique et eau, il se produit donc un certain équilibre, précisément comme dans la formation des autres éthers composés. Seulement la limite n'est pas exactement la même pour les mêmes rap-

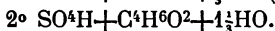
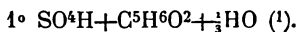
(1) Voir sur ce point mon mémoire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 136, (1869).

ports équivalents : probablement parce que les acides organiques bibasiques, que l'on pourrait assimiler à l'acide sulfurique, les acides oxalique, succinique, tartrique par exemple, forment à la fois deux composés : un éther neutre et un éther acide, ainsi que je m'en suis assuré. Par suite le titre acide diminue des 66 centièmes de sa valeur initiale, lorsqu'on opère à équivalents égaux, avec les acides organiques ; tandis que j'ai vérifié que l'acide sulfurique concentré ne forme qu'un seul composé avec l'alcool, un acide éthéré, à l'exclusion de l'éther sulfurique neutre, lequel ne prend pas naissance dans ces conditions ; aussi le titre acide diminue-t-il seulement de 29,5 centièmes.

Mais si la limite n'est pas la même, les phénomènes généraux de la combinaison demeurent semblables. Entre les quatre corps : acide, alcool, éther acide et eau, il se produit, je le répète, un certain équilibre. Les proportions de cet équilibre ne paraissent pas affectées par la température, au moins tant qu'il ne produit pas de nouveaux composés tels que l'éther ordinaire ou le gaz oléfiant. En effet la limite de la réaction à équivalents égaux étant 59 % d'acide éthylsulfurique à froid, et au bout de quelques semaines ; j'ai trouvé d'autre part 56 % à 100°, après quelques heures. Quoique l'identité absolue des limites n'ait pu être contrôlée à cause de la formation plus lente de l'éther ordinaire, cependant l'analogie des éthers formés par les acides organiques, aussi bien que les chiffres précédents, tendent à la faire admettre.

La limite d'équilibre, c'est-à-dire la proportion d'acide éthylsulfurique, est également modifiée par les proportions des quatre composants. L'eau en particulier décompose à la longue l'acide sulfovinique ; par suite, la présence d'un excès d'eau dès le début abaisse la limite d'éthérification. Elle ralentit d'ailleurs la combinaison même. C'est ce qui résulte des chiffres suivants :

Nature du mélange.



	40 HEURES.	90 HEURES.	20 JOURS.	147 JOURS.
1°	56,0	57,4	59,0	58,8
2°	13,2	21,2	41,2	54,8

(1) On a pris l'acide concentré, lequel renferme, comme on sait, $\frac{1}{3}\text{HO}$ en plus.

L'alcool renfermant 25 % d'eau n'avait fourni, au bout d'un mois, que 8 % d'acide sulfovinique.

Ainsi, la présence de l'eau fait obstacle à la combinaison de l'acide sulfurique avec l'alcool. Réciproquement, si l'on ajoute de l'eau à l'acide sulfovinique tout formé, ou à un sulfovinat, il y a décomposition, reproduction d'alcool et d'acide, lente à froid, rapide à 100°, dans tous les cas inévitable, comme pour tous les autres éthers, puisqu'il s'agit d'un équilibre entre des actions opposées, également nécessaires. Ce sont là des circonstances capitales dans la préparation et la conservation des sulfovinates.

Observons enfin que la décomposition des sulfovinates est plus lente à se produire dans les dissolutions que celle de l'acide sulfovinique. C'est en raison de cette lenteur même que les solutions de sulfovinates peuvent être évaporées à cristallisation, sans se détruire. Mais il ne faut pas maintenir trop longtemps le sel à l'état de dissolution.

La décomposition des sulfovinates dissous offre un caractère particulier et sur lequel il convient d'insister. Une fois commencée, elle s'accélère de plus en plus, parce que l'acide sulfurique résultant s'empare d'une portion équivalente de la base et met en liberté une quantité équivalente d'acide sulfovinique. Or, ce dernier est bien plus rapidement décomposé par l'eau que les sulfovinates neutres. En se détruisant par l'évaporation, qui chasse l'alcool, chaque équivalent d'acide sulfovinique met en liberté 2 équivalents d'acide sulfurique libre; 2 équivalents d'acide sulfovinique résultent aussitôt de la réaction de cet acide sulfurique sur le sulfovinat dissous. Et ils se changent à leur tour en 4 équivalents d'acide sulfurique libre, par l'action ultérieure de l'eau; la réaction, une fois commencée, s'accélère donc suivant une progression géométrique.

Ces phénomènes se produisent aussi bien pendant l'évaporation à chaud que pendant la simple conservation des solutions des sulfovinates; plus lentement à la vérité dans ce dernier cas, mais toujours d'une façon inévitable.

De là l'utilité de maintenir les solutions des sulfovinates, pendant l'évaporation ou la conservation, à l'état de neutralité ou de légère alcalinité; on y parvient en ajoutant aux liqueurs un peu de carbonate neutre ou de bicarbonate, qui demeure dans les eaux mères au moment de la cristallisation; la présence du sel alcalin ralentit donc la décomposition, sans pourtant la prévenir tout à fait.

Le sulfovinat neutre, une fois isolé à l'état de cristaux, se conservera-t-il ? Je ne sais ce qui se passerait à la température ordinaire, si les cristaux étaient anhydres, c'est-à-dire exempts d'eau de cristallisation. Mais ce cas n'a été réalisé jusqu'ici dans aucune expérience. Tous les sulfovinates connus renferment de l'eau de cristallisation ; tous aussi s'altèrent au bout d'un temps plus ou moins long, quelques semaines, quelques mois, parfois quelques années, comme j'en ai vu des exemples.

L'altération procède, d'ailleurs, toujours de la même manière : quelques cristaux commencent à s'effleurir ; ils deviennent acides, et la masse entière se décompose dès lors en peu de temps. Elle est modifiée d'ailleurs, quant à la nature des produits, par la présence des acides sulfovinique et sulfurique concentrés : mais je n'insiste pas sur ce côté de la question.

Le mécanisme de cette altération me paraît résulter de l'action chimique de l'eau : il est dû à un commencement de séparation, si faible qu'il soit, de l'eau de cristallisation du sel, qui s'élimine par efflorescence.

Tant que les cristaux conservent leur nature chimique intacte et leur état solide, ils sont stables. Mais la moindre trace d'eau de cristallisation, séparée par efflorescence, va attaquer les cristaux voisins ; elle y met à nu, au bout d'un certain temps, de l'acide sulfurique libre, et, par suite, elle amène le cycle de décompositions successives que j'ai signalé tout à l'heure dans les dissolutions. — Je ne pense pas que ce cycle fatal puisse être évité complètement ; mais on peut le ralentir évidemment, en ne conservant que des cristaux bien purgés d'eau mère et en les maintenant dans un lieu à température invariable.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de diverses substances sur l'éther ; par M. Ad. LIEBEN (1).

L'auteur a déjà établi précédemment que l'éther ne donne pas d'iodoforme sous l'influence de l'iode et de la potasse ; mais

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 134.

lorsqu'il renferme des traces d'alcool, qui peuvent se produire sous certaines influences, la réaction de l'iodoforme se produit. L'auteur a constaté par cette réaction que l'éther pur ne s'altère pas par une longue conservation. L'eau à 100° donne naissance à un peu d'alcool ; à froid, cette réaction est très-lente et n'est accusée qu'après quelques mois.

Les substances alcalines ne paraissent pas altérer l'éther ; il n'en est pas de même des acides et des sels (chlorure de calcium, chlorure de sodium, sulfate de cuivre anhydre) qui déterminent la formation d'une certaine quantité d'alcool, dont on peut constater la présence après six mois.

Rectifications sur quelques données relatives à la formation du chloroforme ; par M. Ag. BELOHOUBEK (1).

On sait que M. Lieben a montré que l'alcool méthylique pur, l'acide acétique, etc., ne donnent pas d'iodoforme par l'action de la potasse et de l'iode. L'auteur a voulu s'assurer que les mêmes corps ne donnent pas non plus de chloroforme par l'action du chlorure de chaux. Il a constaté qu'il en est réellement ainsi. L'alcool méthylique pur, contrairement à ce qui a été annoncé, ne donne pas de chloroforme. Il en est de même de l'acide acétique. La distillation sèche des acétates avec du chlorure de chaux donne bien du chloroforme, mais celui-ci est dû à la formation préalable d'acétone.

Sur de nouveaux dérivés du propyle ; par M. A. CAHOURS (2).

Les dérivés étudiés par l'auteur ont été obtenus en partant de l'alcool de fermentation.

Sulfure de propyle (C^3H^7) $_2$ S. — Il s'obtient en faisant digérer quelques heures au bain-marie de l'iodure ou du chlorure de propyle avec une solution alcoolique de sulfure de potassium. On distille alors l'alcool et on reprend le résidu par l'eau. Le sulfure se sépare sous la forme d'une huile jaunâtre, fétide, bouillant après purification à 130-135°. Densité à 17°=0,814. Traité en vase clos

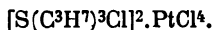
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 349. — 1873.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 133.

par de l'iodure de propyle additionné d'un peu d'eau, ce sulfure donne l'iodure d'une sulfine



Cet iodure, traité successivement par l'oxyde d'argent, l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine donne un chloroplatinate orange, cristallisé.



Les iodures de méthyle et d'éthyle donnent des composés analogues en agissant sur le sulfure de propyle. On obtient d'autres sulfines mixtes par l'action des sulfures de méthyle et d'éthyle sur l'iodure de propyle, p. ex. : $\text{S}(\text{CH}_3)^2(\text{C}^3\text{H}^7)\text{I}$.

Mercure-propyle $\text{Hg}(\text{C}^3\text{H}^7)^2$. — Il s'obtient comme le mercure-éthyle. C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur très-pénétrante lorsqu'on le chauffe. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther. Il bout à 189-191°. Densité à 16° = 2,124.

L'iode se combine très-énergiquement au mercure-propyle et le liquide se prend par le refroidissement en une bouillie d'écailles blanches douées d'une odeur désagréable. On peut les faire recristalliser dans l'alcool.

Le brome fournit de même des lamelles brillantes.

Le zinc décompose le mercure-propyle à 100° en donnant du zinc propyle.

L'aluminium en feuilles minces en déplace également le mercure. Le liquide contenu dans le tube distille à 240-245°, dans une atmosphère d'hydrogène, et se condense en un liquide fumant à l'air, se décomposant immédiatement par l'eau ; c'est de l'*aluminium-propyle*.

Stannopropyles. — L'étain en feuilles minces disparaît promptement à 120-130° dans l'iodure de méthyle et donnant une masse bien cristallisée et des traces d'un liquide, à odeur de moutarde, qui se produit en abondance lorsqu'on remplace l'étain pur par des alliages renfermant 5 à 8 pour cent de sodium. Le produit solide est l'iodure $\text{Sn}(\text{CH}_3)^2\text{I}^2$ et le liquide $\text{Sn}(\text{CH}_3)^3\text{I}$. En remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure de propyle, l'auteur a observé des différences très-tranchées. A 110-120°, avec l'étain pur, il se forme des cristaux rouges d'iodure d'étain et une faible quantité de lamelles blanches. Le liquide, qui répand une odeur forte et pénétrante, rappelant celle de l'iodure de stannotriméthyle, s'ob-

tient plus facilement en chauffant au bain-marie de l'iodure de propyle avec un alliage d'étain renfermant 6 % de sodium. Après huit à dix heures, on épuise le contenu des tubes par de l'éther, on filtre, on chasse l'éther et on distille le résidu, qui passe presque entièrement de 265 à 272° et, après rectification, de 269 à 270°. Densité à 16° = 1,692. L'analyse de ce produit conduit à la formule $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{I}$, c'est donc de l'iodure de *stannotripropyle*.

Distillé avec une solution très-concentrée de potasse, cet iodure fournit une huile pesante qui se concrète en une masse cristalline formée de prismes entre-croisés. C'est l'*hydrate de stannotripropyle* $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{OH}$, sa réaction est alcaline.

On obtient l'oxyde $[\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)^3]^2\text{O}$, qui est un liquide huileux, en distillant l'hydrate sur de la baryte anhydre.

Cet oxyde régénère l'hydrate par l'action de l'eau, qui s'y combine avec élévation de température.

Le sulfate est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool qui l'abandonne en beaux prismes par l'évaporation.

Les acétate, formiate, butyrate, etc., de stannotripropyle sont magnifiquement cristallisés.

Lorsqu'on chauffe l'iodure de stannotripropyle avec du cyanure d'argent, il se sublime des aiguilles déliées de *cyanure* de stannotripropyle.

Nitropropane.—Ce composé(1) a été obtenu en suivant la marche indiquée par MM. Meyer et Stuber : réaction de l'azotite d'argent sur les iodures alcooliques. Il est insoluble dans l'eau, d'une densité à peu près égale à celle de l'eau ; il bout sans altération à 125-128°. L'hydrogène naissant le transforme en propylamine. Le sodium fournit un dérivé cristallisé $\text{C}^3\text{H}^6\text{Na}$ (AZO^2).

Sur quelques dérivés de l'acétone; par M. A. EMMERLING (2).

La *monobromacétone* s'obtient facilement par l'addition goutte à goutte d'un peu moins d'une molécule de brome à une molécule d'acétone étendue de 2 à 3 volumes de sulfure de carbone. L'excès d'acétone et le sulfure de carbone ayant été distillés, la monobro-

(1) Le nitropropane a été décrit tout récemment, quelques semaines avant M. Cahours, par MM. V. Meyer et A. Rilliet. MM. Meyer et Chojuaki ont également décrit l'isonitropropane. (Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 214.)

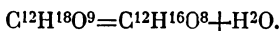
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 22. — 1873, n° 1.

macétone existe sous la forme d'une masse foncée et semi-fluide.

L'oxyde d'argent précipité agit facilement sur ce produit ; après deux à trois jours d'action à froid, dans l'obscurité, le liquide filtré renferme un corps très-fusible et un sel d'argent soluble. L'argent fut précipité exactement par l'acide chlorhydrique et le tout fut distillé. On obtient un liquide aqueux acide, doué d'une odeur alcoolique.

Redistillé sur de l'oxyde de plomb, ce liquide donne un produit neutre, mais l'auteur n'a pas encore pu en isoler le composé alcoolique qu'il renferme ; d'après son mode de formation, c'est probablement l'alcool de l'acétone. Sa saveur est douce ; il réduit à froid les solutions alcalines de cuivre.

Le sel de plomb obtenu dans cette dernière opération donne, par l'action de l'hydrogène sulfuré et évaporation de la solution sur l'acide sulfurique, un acide sirupeux. Séché longtemps à 100°, il a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule



Son sel barytique, qui forme une masse gommeuse, renferme $(C^{12}H^{13}O^7)^2Ba$. L'acide libre correspond donc à l'hydrate et le sel barytique à l'anhydride d'une combinaison $C^{12}H^{16}O^8$, résultant sans doute d'une condensation de l'aldéhyde pyruvique $C^3H^4O^2$.

Sur l'acide didénelactamidique et l'acide nitrosodidénelactamidique ; par M. W. HEINTZ (1).

L'acide diéthylidène-lactamidique ou, pour abrégé, didène-lactamidique a été obtenu par l'auteur (2) en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'aldéhydate d'ammoniaque avant l'addition d'acide cyanhydrique, dans la préparation de l'alanine. L'auteur a cherché, mais vainement, à l'obtenir par d'autres méthodes. Cette circonstance lui donne à penser que cet acide n'avait pas la constitution présumée. Pour éclaircir ce point, il a comparé ses réactions à celles de l'acide glycolamidique. Le résultat de ces recherches a montré que l'acide en question est bien l'acide didénelactamidique.

Sel acide d'ammonium $C^6H^{10}(AzH^4)AzO^4$. — Lorsqu'on sature l'acide libre par de l'ammoniaque, qu'on chauffe pour chasser

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 44. — 1873.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 299.

l'excès d'ammoniaque et qu'on évapore, on obtient un sirop incolore et cristallisable. Ce sel cristallise mieux dans l'alcool étendu et bouillant; il est en lamelles rectangulaires, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La chaleur le décompose.

Sel de baryum. — Masse alcaline incristallisable. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse sous la forme d'un liquide sirupeux durcissant lentement.

Sel de zinc $C^6H^9AzO^4Zn$. — Croûtes cristallines très-peu solubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique. Il est formé de lamelles quadratiques microscopiques.

Sel de cadmium $C^6H^9AzO^4Cd$. — Lorsqu'on dissout du carbonate de cadmium dans une solution de l'acide libre, et qu'on évapore sur l'acide sulfurique, on obtient un sirop transparent, soluble dans l'eau et qui devient peu à peu opaque et insoluble. La solution faite à froid laisse déposer des aiguilles microscopiques par l'ébullition. Cela tient à ce que le sel qui se dépose est moins hydraté que le premier et peu soluble, si ce n'est à la longue en reprenant de l'eau. Le sel insoluble renferme H^2O .

Sel de plomb. — L'acide libre dissout l'hydrate de plomb jusqu'à devenir très-alcalin; l'acide carbonique précipite une partie du plomb. La solution filtrée, concentrée et additionnée d'alcool chaud, donne par le refroidissement une masse confusément cristalline, se redissolvant facilement dans l'eau bouillante et ne perdant pas de poids à 110° .

Sel d'argent $C^6H^9AzO^4Ag^2$. — Précipité blanc, formé de lamelles rhombiques, s'il est produit à chaud. Il détone légèrement par la chaleur.

Chlorhydrate didène-lactamidique. — La solution de l'acide libre dans l'acide chlorhydrique concentré fournit par l'évaporation dans le vide un résidu sirupeux soluble dans l'alcool et précipitable par l'éther. En le reprenant ensuite par l'eau et évaporant sur l'acide sulfurique, on obtient des aiguilles aplaties. Ce sel renferme $(C^6H^{11}AzO^4)^2HCl$. On connaît un chlorhydrate de glycolle présentant une composition analogue.

Azotate didène-lactamidique. — Sirop difficilement cristallisable, très-soluble dans l'alcool, précipitable par l'éther. Si l'alcool et l'éther sont anhydres, le sel se sépare en grains hémisphériques formés d'aiguilles microscopiques.

Acide nitrosodidène-lactamidique. — Lorsqu'on ajoute de l'azo-

tite de calcium sec à de l'acide didène-lactamidique dissous dans l'acide azotique concentré, il n'y a pas de dégagement de gaz si l'on évite une élévation de température. La solution verte, étendue d'eau, est échauffée doucement, neutralisée par de la chaux et évaporée au bain-marie. Le résidu, dissous dans l'alcool, laisse déposer par l'addition d'éther des flocons blancs de nitrosodidène-lactamate de calcium qu'on fait cristalliser dans l'eau.

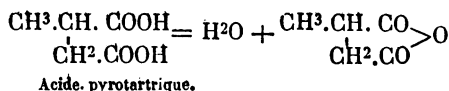
L'acide libre, obtenu en décomposant le sel calcique par l'acide oxalique, forme des cristaux incolores très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, l'éther ne le précipite pas de sa solution alcoolique. En général, il se comporte comme l'acide nitrosodiglycolamidique. Le sel calcique, séché à 180°, renferme $C^6H^8(AzO)AzO^4Ca$; ses cristaux renferment $3H^2O$.

Recherches synthétiques sur les acides $C^6H^{12}(CO.OH)^2$. — Acide éthylmalonique ; par MM. J. WISLICENUS et Fr. URECH (1).

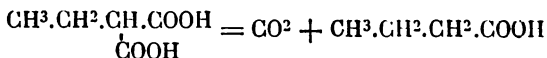
M. Wiliscenus a montré en 1869 que la décomposition de l'acide cyanobutyrique brut par la potasse fournit un acide dont le sel de plomb est insoluble. Ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une masse sirupeuse acide en partie cristallisable. L'acide cristallisable fut considéré alors comme de l'acide pyrotartrique ; quant à l'acide sirupeux, il fournit un sel de plomb offrant la composition du pyrotartrate et qui a été envisagé comme de l'éthylmalonate. Des recherches postérieures ont démontré que la partie cristallisable constitue également de l'acide éthylmalonique, car elle fournit, par distillation, de l'acide carbonique et de l'acide butyrique, tandis que l'acide pyrotartrique se dédouble en eau et anhydride.

L'acide éthylmalonique fond à 111-112° (l'acide pyrotartrique fond à 112°) ; ses cristaux ressemblent à l'acide pyrotartrique et sa solubilité est sensiblement la même.

L'action de la chaleur sur ces deux acides est représentée par les équations



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 93. — 1873.



Acide éthylmalonique.

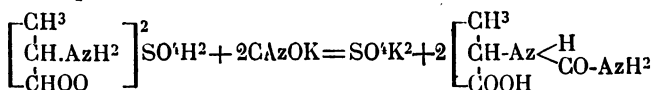
Ethylmalonate de zinc $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4\text{Zn} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Petites tables hexagonales allongées, se déposant par le refroidissement de la solution bouillante. Il retient $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ à 150° .

Sel de cuivre $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Tables d'un bleu verdâtre, retenant $\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ à 150° .

Sel de plomb $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^4\text{Pb}$. — Précipité devenant peu à peu cristallin et anhydre.

Sur l'acide lacturamique et la lactylurée; par M. Fr. URECH (1).

De l'alamine pure, préparée suivant la méthode de Strecker par l'aldéhydate d'ammoniaque, fut transformée en sulfate neutre et chauffée avec un petit excès de cyanate de potassium. La solution fut additionnée de beaucoup d'alcool pour séparer le sulfate potassique, puis évaporée. Les cristaux obtenus furent soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool faible. Ce corps est de l'acide lacturamique, formé d'après l'équation



Il forme une masse cristalline blanche, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther. Il fond à 155° sans altération.

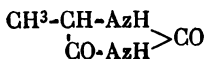
Sel de cuivre. — Sel soluble vert et amorphe.

Sel de plomb $(\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Croûtes cristallines solubles.

Sel d'argent $\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^3\text{Ag}$. — Aiguilles anhydres, groupées en faisceaux, solubles dans l'eau.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, l'acide lacturamique se dédouble en alanine, acide carbonique et sel ammoniac.

Chauffé seul, il se comporte comme l'acide acétonuramique et se dédouble en eau et dans l'hydantoïne correspondante, c'est-à-dire la *lactylurée*



Cette lactylurée cristallise en croûtes inamelonnées, fusibles à

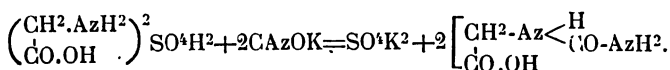
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 69. — 1873.

125°, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa saveur est amère; sa réaction sur le tournesol est nulle.

Sur l'acide hydantoïque obtenu par l'action de l'acide cyanique sur le glycocolle; par M. J. WISLICENUS (1).

L'auteur a traité 2 gr. de glycocolle, transformé en sulfate, par un faible excès de cyanate de potassium, en solution chaude; il a ensuite ajouté à la solution la moitié de son volume d'alcool et a évaporé à sec la solution filtrée. Le résidu repris par de l'alcool à 50 centièmes a donné, par une nouvelle évaporation, une masse confusément cristalline. Ce produit donne un sel barytique précipitable par l'alcool et présentant la composition de l'hydantoate de baryum $(C^3H^3Az^2O^3)^2Ba$.

La formation de l'acide hydantoïque a lieu d'après l'équation



Recherches sur l'acide butyrique brut de fermentation; par M. G.-B. GRILLONE (2).

L'auteur a recherché quels sont les acides qui accompagnent l'acide butyrique de fermentation. Pour préparer l'acide brut, on a fait bouillir 5 kilogr. de riz avec 60 kilogr. d'eau; après vingt-quatre heures on y a ajouté 60 gr. de malt délayé dans 2 litres de lait, 1 kilogr. de viande hachée et 2 kilogr. de craie. Le tout a été abandonné à la température de l'été, dans un vase en bois couvert. Après quelques semaines, le dégagement de gaz ayant cessé, on porta le liquide à 80°, on filtra et on ajouta du carbonate de sodium jusqu'à cessation de précipité. Le liquide filtré fut concentré et traité par l'acide sulfurique. L'acide brut séparé fut ensuite distillé. Au-dessous de 125°, il passa de l'acide acétique; de 125 à 155° un mélange d'acides acétique et butyrique qui furent séparés par saturations fractionnées; la présence de l'acide propionique dans cette portion est plus que douteuse.

La présence de l'acide caproïque dans les portions supérieures

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 103. — 1873.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 127. — 1873.

a été mise hors de doute par M. Sticht. L'auteur regarde comme probable que cet acide est l'acide caproïque normal; il n'y a de différence que dans la solubilité du sel de calcium. Il ne restait qu'à voir si les produits supérieurs renferment aussi de l'acide valérique; l'auteur n'a pas pu constater sa présence et ne croit pas qu'il existe dans le mélange, si ce n'est en quantités extrêmement faibles.

Transformation de l'amylène en un alcool amylique;

• par M. FLAVITZKY (1).

M. Berthelot a annoncé avoir obtenu un hydrate d'amylène par l'action de l'acide sulfurique sur l'amylène, tandis que, d'après M. Erlenmayer, il ne se forme dans ce cas que des polymères de l'amylène. L'auteur a repris l'expérience en opérant comme l'a fait M. Boutlerow pour transformer l'isobutylène en triméthylcarbinol. Il a fait passer de la vapeur d'amylène, entraînée par un courant d'acide carbonique dans un mélange de 2 p. d'acide sulfurique et de 1 p. d'eau. Une partie de l'amylène se dissout et une autre se transforme en diamylène. Le liquide acide, étendu de beaucoup d'eau, fut distillé et l'on obtint un alcool bouillant entre 100 et 108°, la moitié passant de 102 à 104°. Le chlorure $C^8H^{11}Cl$, obtenu par l'action de PCl^5 , bouillait à 85-87°. L'oxydation transforme cet alcool en acétone ordinaire; la méthylpseudopropyl-acétone que devrait donner l'hydrate d'amylène n'a pas été observée, peut-être s'oxyde-t-elle elle-même.

Le point d'ébullition de l'alcool obtenu est peut-être un indice de la présence du diméthyléthylcarbinol.

Sur la formation du chlorure butylique tertiaire par l'isobutylène; par M. D. SALESSKY (2).

L'acide iodhydrique transforme l'isobutylène en iodure de butyle tertiaire, tandis qu'en traitant cet hydrocarbure par l'acide hypochloreux, puis par l'amalgame de sodium, on obtient de l'al-

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. XVIII, p. 78. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 157.

(2) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. XVIII, p. 77. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 92.

cool isobutylique. Il était intéressant d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique pour voir si le chlore viendrait occuper la même place que l'iode et donner le chlorure tertiaire $C(CH^3)_3Cl$ ou s'il donnerait le chlorure isobutylique $CH \begin{Bmatrix} (CH^3)^2 \\ CH^2Cl \end{Bmatrix}$.

L'expérience a montré que c'est le chlorure tertiaire qui se produit; sa nature a été mise hors de doute par ses propriétés et par sa transformation en triméthylcarbinol sous l'influence de l'eau bouillante.

Recherches sur les combinaisons butyliques normales et sur l'éther valérianique; par MM. A. LIEBEN et A. ROSSI (1).

Ether butylique $(C^4H^9)^2O$. — On l'a préparé par l'action de l'iode butylique sur l'alcool butylique sodé, au réfrigérant ascendant. Sa formation est accompagnée de celle de butylène, produit évidemment par la réaction secondaire

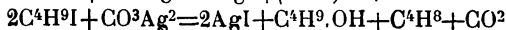
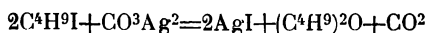


On purifie l'éther butylique par rectification sur du sodium. Il bout à $140^{\circ},5$ (corrigé) sur une pression de $741^{mm}5$. Densité à $0^{\circ} = 0,784$; à $20^{\circ} = 0,7685$; à $40^{\circ} = 0,7555$.

Carbonate de butyle $(C^4H^9)^2CO^3$. — Obtenu par l'action du carbonate d'argent sur l'iode de butyle. Il bout à 207° sur la pression de 740^{mm} ramenée à 0° (le carbonate de butyle de fermentation bout d'après M. Wurtz à 190° ; la différence est le double de celle qu'on observe entre les combinaisons butyliques isomériques, ne renferment qu'une fois C^4H^9).

Densité à $0^{\circ} = 0,9407$; à $20^{\circ} = 0,9244$; à $40^{\circ} = 0,9111$.

Les produits accessoires de la préparation de cet éther sont l'éther butylique, l'alcool butylique, le butylène et l'acide carbonique. Ces produits accessoires résultent des réactions



Tributylamine $(C^4H^9)^3Az$. — Les auteurs ont utilisé pour sa préparation le mélange brut de butylamines qui se forme dans la préparation de l'acide valérianique par l'action de la potasse sur le cyanure de butyle. Ce mélange fut chauffé à 110° en tubes scel-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 109. — Voir pour la 1^{re} partie de ces recherches, *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 115.

lés avec de l'iodure de butyle et de l'alcool. Le produit de la réaction, privé d'alcool, fut porté à l'ébullition avec de la potasse concentrée. Il se forma ainsi trois couches; la couche inférieure était une solution aqueuse de potasse et d'iodure de potassium; la couche intermédiaire se solidifia par le refroidissement, elle était formée d'iodure de tétrabutylammonium, $(C^4H^9)_4AzI$, que la potasse bouillante n'attaque pas. La couche supérieure, enfin, était la tributylamine. Celle-ci bout à $211-215^\circ$ (corrigé) sous une pression de 740^{mm} (la tributylamine de fermentation bout d'après Reimer à $177-180^\circ$; la différence est trois fois plus forte que pour les combinaisons ne renfermant qu'une fois C^4H^9).

La tributylamine normale fume au contact de l'acide chlorhydrique. Elle précipite les solutions métalliques. L'ammoniaque la sépare de ses sels à l'état oléagineux.

Densité à $0^\circ = 0,791$; à $20^\circ = 0,7782$; à $40^\circ = 0,7677$.

Acide butylsulfurique.— On verse goutte à goutte, en remuant, de l'acide sulfurique dans un peu plus de son volume d'alcool butylique refroidi par de la glace. Après vingt-quatre heures, le mélange fut versé dans de l'eau froide, en empêchant une élévation de température. La solution neutralisée par de la baryte fut évaporée à une douce chaleur. On obtient ainsi des lamelles brillantes et flexibles de butylsulfate de baryum $(C^4H^9.SO^4)^2Ba + H^2O$, très-soluble. Ce sel brunit à 100° .

Valérate d'éthyle normal $C^5H^9O^2.C^2H^5$. — Il bout à 144^{o6} sous une pression de $736^{mm}5$ (ramenée à 0°). Le valérate d'éthyle ordinaire bout à 133° . Densité par rapport à l'eau, à la même température : à $0^\circ = 0,894$; à $20^\circ = 0,8765$; à $40^\circ = 0,8616$.

Sur l'identité des combinaisons hexylliques retirées de la mannite et de la dulcité; par M. Otto HECHT (1).

Les recherches de l'auteur l'ont conduit à ce résultat, que les combinaisons hexylliques obtenues à l'aide de la mannite et de la dulcité présentent, non-seulement les mêmes propriétés physiques, mais que leurs réactions sont aussi exactement les mêmes. L'alcool hexyllique obtenu par l'iodure donne dans les deux cas de l'acide butyrique normal et de l'acide acétique. Les combinaisons qu'a étudiées l'auteur sont : le chlorure, l'hexylène et l'alcool hexy-

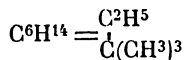
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 146.— 187

lique. Nous renvoyons au mémoire original pour le détail des expériences.

Sur l'éthyltriméthylméthane, un nouvel hexane isomérique;

par **M. W. GORIAINOW** (1).

L'auteur a préparé cet hydrocarbure suivant la marche indiquée par M. Lwow pour préparer le triméthylformène. Chaque goutte de zinc-éthyle produit une réaction énergique avec l'iodure de butyle tertiaire. Son action est plus énergique que celle du zinc-méthyle. Les vapeurs provenant de la réaction, après avoir été lavées par de l'acide chlorhydrique, furent dirigées dans de l'alcool. La solution alcoolique, étendue d'eau, fournit à la distillation une huile incolore qui fut traitée par un peu de brome, puis rectifiée sur du sodium. Ce produit bouillait à 43-48°. Son analyse et sa densité de vapeur ont conduit à la formule :



Recherches sur l'acide caproïque normal et sur l'acide caproïque ordinaire; par MM. Ad. LIEBEN et A. ROSSI (2).

Les auteurs ont déjà fait connaître la formation de l'acide caproïque normal par l'action de la potasse sur le cyanure d'amylo normal (3).

Caproate de calcium normal ($\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}_2$) $_2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$ (4). — Cent parties d'eau à 18°5 en dissolvent 2,6676 à 2,707 parties. Sa solubilité n'est guère plus forte à chaud. Il forme de longues lamelles prismatiques brillantes.

Le caproate de calcium ordinaire renferme 3 H²O. 100 parties

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. XVIII, p. 75. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 107. — 1873.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 118. — 1873.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 81 et in extenso *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 75.

(4) Il est à remarquer que les sels de calcium des acides gras normaux (sauf le formiate) renferment toujours une molécule d'eau. M. Barone a constaté ce fait pour le butyrate; MM. Lieben et Rossi l'avaient constaté pour le valérate, et M. Wrightson pour le propionate. M. Lieben ajoute quelques détails concernant le valérate de calcium. (*Extrait d'une note de M. Lieben.*)

d'eau à 18°5 en dissolvent 11^p,3 (anhydre); l'eau bouillante en dissout beaucoup plus.

Caproate de baryum normal. — Cristaux confus, ne renfermant que de l'eau hygroscopique. 100 p. d'eau en dissolvent 8^p,4967 à 18°5. Il est notablement plus soluble à chaud et se sépare par le refroidissement en faisceaux plumeux.

Le sel de baryum ordinaire $(C^6H^{11}O^2)^2Ba + 2H^2O$ est plus soluble. 100 p. d'eau à 18°5 en dissolvent 34^p,65 (anhydre).

Caproate d'éthyle normal $C^6H^{11}O^2.C^2H^5$. — Obtenu en chauffant 10 p. d'acide caproïque normal avec 10 gr. d'alcool à 99 centièmes et 5 gr. d'acide sulfurique, lavant à l'eau alcaline, puis à l'eau pure. Il bout à 165-166° sous une pression corrigée de 735^{mm}8. Densité à 0°=0,8898; à 20°=0,8732; à 40°=0,8594.

L'éther caproïque ordinaire bout à 160°4 (pression de 737^{mm}). Densité à 0°=0,887; à 20°=0,8705; à 40°=0,8566.

L'acide caproïque ordinaire qui a servi de comparaison avait été obtenu en partant de l'alcool amylique de fermentation; il était légèrement actif sur la lumière polarisée; les données qui s'y rapportent ne sont donc pas applicables rigoureusement à tout acide caproïque obtenu par l'alcool amylique de fermentation, celui-ci étant complexe.

M. Lieben fait enfin remarquer, dans une note, que l'acide caproïque, que MM. Franchimont et Zincke ont obtenu par oxydation de l'alcool hexylique retiré de l'essence d'heracleum, est probablement de l'acide normal.

Sur quelques dérivés de l'acide mucique; par M. KOETTITZ (1).

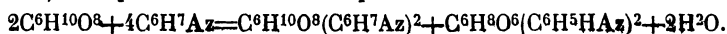
Mucate d'aniline. $C^6H^{10}O^8(C^6H^5H^2Az)^2$. — On porte à l'ébullition de l'acide mucique additionné d'une certaine quantité d'eau, on ajoute de l'aniline par petites portions, en ayant soin d'agiter sans cesse, jusqu'à ce que le liquide soit à peu près limpide; on verse ensuite sur un filtre maintenu chaud et on abandonne la solution à la cristallisation. Pendant le refroidissement, le mucate d'aniline se dépose en grumeaux composés de cristaux enchevêtrés qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau.

On les purifie en les faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

On obtient le même mucate en chauffant de l'acide mucique

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. VI, p. 136. — 1872.

avec un excès d'aniline dans un matras muni d'un appareil à reflux ; il se produit en même temps de la mucanilide.



On sépare les deux corps en traitant à plusieurs reprises par de l'eau bouillante, le mucate est soluble et l'anilide insoluble.

Le mucate d'aniline constitue des cristaux jaune pâle solubles dans l'eau bouillante et perdant de l'aniline par l'ébullition prolongée de la solution aqueuse ; ce sel est insoluble dans l'alcool bouillant, mais s'y décompose entièrement par une action prolongée et perd toute l'aniline.

Le sulfure de carbone n'a pas d'action à froid, mais enlève l'aniline en excès et peut ainsi servir à purifier le sel. Lorsqu'on chauffe avec des alcalis, il se forme des mucates alcalins et l'aniline est éliminée. Chauffé au bain d'air, le mucate d'aniline perd de l'eau et se transforme en mucanilide ; à la distillation sèche, il se scinde en aniline, eau, acide carbonique et phényle-pyrrol.

Action de l'ébullition sur le mucate d'aniline. — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une solution aqueuse de mucate d'aniline, l'aniline est éliminée ; mais il ne semble pas se former le sel acide $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^8)_2\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}$; on constate la production d'un mélange de mucate d'aniline et d'acide mucique ; l'auteur, n'ayant pu obtenir ce mélange à l'état cristallisé, pense qu'il se produit de l'acide paramucique, qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide mucique ordinaire.

Action de la chaleur sur le mucate d'aniline. — Chauffé pendant quelque temps à 100° , le mucate d'aniline perd de l'eau ; si on élève la température de 115 à 120° , il se dégage de l'aniline ; en même temps se produit une certaine quantité de mucanilide.

$\text{C}^6\text{H}^5\text{H}$)
Mucanilide, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ } Az^2 . — On a vu plus haut dans quelles
 $\text{C}^6\text{H}^5\text{H}$)

circonstances ce composé se produit ; le mieux est cependant de faire agir l'aniline sur le mucate d'éthyle, on emploie un excès d'aniline et on chauffe jusqu'à ce que la solution limpide commence à se prendre en bouillie ; après refroidissement on ajoute de l'alcool, et on lave avec ce liquide jusqu'à ce qu'il s'écoule incolore. Pour éloigner l'acide mucique libre, on traite par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle soit limpide et ne dépose plus rien par le refroidissement.

La mucanilide constitue de petites feuilles très-minces d'un

beau blanc; elle est complètement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, la glycérine et les acides minéraux étendus. Bouillie avec de la potasse concentrée, elle se décompose avec élimination d'aniline; l'acide sulfurique concentré la transforme en une masse noire. L'acide azotique fumant la dissout en un liquide d'un beau jaune que l'eau précipite; ce corps est sans doute de l'anilide nitrée. A 183-185°, la mucanilide se décompose, noircit et il se dégage de l'aniline.

Produits de la distillation sèche du mucate d'aniline. — Le mucate d'aniline, soumis à la distillation sèche, fournit de l'eau, de l'acide carbonique, de l'aniline et du phényle-pyrrol (1). Ce dernier se concrète dans le récipient et le col de la cornue sous forme de matière blanche que l'on traite par de l'acide chlorhydrique très-dilué, afin d'enlever l'aniline, qu'on lave ensuite avec de l'eau et qu'on purifie par des cristallisations répétées dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le phényle-pyrrol $C^4H^4.C^6H^5Az$ se présente sous forme de belles écailles minces, nacrées, blanches, qui, au contact prolongé de l'air, deviennent rougeâtres; il a une odeur aromatique camphrée et fond à 62°; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme; il est insoluble dans l'eau. Les acides minéraux et les alcalis ne l'attaquent point.

Combinaison de phényle-pyrrol et de bichlorure de mercure.
 $(C^4H^4.C^6H^5.Az)^2HgCl_2$.

Un mélange de solutions alcooliques de phényle-pyrrol et de bichlorure de mercure laisse déposer ce composé sous forme de flocons blancs. Le pyrrol se combine à deux molécules de bichlorure de mercure (Anderson) (2), tandis que l'inverse a lieu pour le phényle-pyrrol. La combinaison mercurique est moins soluble dans l'alcool bouillant que le phényle-pyrrol; elle est soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, elle est légèrement soluble dans l'eau bouillante, elle est insoluble dans la benzine; la potasse bouillante la colore en jaune sans la dissoudre, l'acide chlorhydrique la dissout en un liquide vert.

L'eau mère du phényle-pyrrol dépose au bout de quelque temps une matière, qui semble avoir pour formule $C^{16}H^{14}Az^2$.

(1) Voir, pour les travaux se rapportant au pyrrol, Schwanert, *Répertoire de Chimie*, t. III, p. 334; Lubavin, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 80.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 356. — 1858.

Mucate de toluidine $C^6H^{10}O^8(C^7H^9Az)^2$. — On le prépare comme le sel d'aniline ; il constitue des cristaux jaunâtres, moins solubles dans l'eau bouillante que le sel d'aniline ; une solution bouillie pendant quelque temps perd de la toluidine. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, bouilli avec eux il perd de la toluidine ; chauffé pendant quelque temps au bain d'air, il se transforme en mucotoluide ; soumis à la distillation sèche il se décompose en eau, acide carbonique et en une combinaison décrite plus bas.

$\left. \begin{array}{l} C^7H^7H \\ C^6H^8O^6 \\ C^7H^7H \end{array} \right\} Az^2$. Le procédé de préparation le plus

avantageux consiste à faire agir la toluidine sur le mucate d'éthyle ; on ajoute cet éther à de la toluidine chauffée, tant qu'il s'en dissout, on continue ensuite à chauffer jusqu'à ce que la masse s'épaississe et commence à se concréter. Après le refroidissement on ajoute de l'alcool et on fait bouillir plusieurs fois pour enlever l'excès de base, on filtre et on dessèche à 100°.

La mucotoluide forme de petites feuilles minces, blanches, elle est tout aussi insoluble que la mucanilide ; la potasse concentrée la décompose en éliminant de la toluidine.

Distillation sèche du mucate de toluidine. — Il ne se produit pas, comme on pourrait penser, un toluyle-pyrrol, mais le composé $C^{18}H^{18}Az^2$, qui est peut-être C^4H^4 combiné à deux molécules C^7H^7Az . Ce composé est difficile à débarrasser d'une autre substance qui renferme plus de carbone. Il forme de belles écailles blanches nacrées, solubles dans l'alcool, la benzine et le sulfure de carbone. Son odeur est forte et aromatique ; il est très-électrique, de sorte que sous l'action du pilon il s'éparpille en tous sens. Il fond à 86° et n'est pas attaqué par les réactifs ordinaires.

Sur le dinitrobenzile ; par M. A. SAGUMENNI (1).

Le benzile fournit deux dinitrobenziles isomériques par l'action de l'acide azotique fumant et bouillant. La solution alcoolique du produit de la réaction laisse déposer des cristaux ressemblant à de la mousse et qui, après plusieurs semaines, se résolvent dans les eaux mères en un mélange d'octaèdres jaunes et durs et de lamelles incolores. Ces dernières s'obtiennent pures par une nou-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1100. — 1872, n° 20.

velle cristallisation; mais les octaèdres donnent de nouveau un mélange qu'il faut séparer. Les octaèdres fondent à 131°, les lames à 147°, et les cristaux primitifs de 107 à 127°. Les octaèdres se dissolvent dans 41 p. d'alcool bouillant et dans 137 p. d'alcool froid. Les tables exigent 52^p,5 d'alcool bouillant et 290 p. d'alcool froid. Tous ces cristaux ont pour composition $C^{14}H^8(AzO^2)^2O^2$.

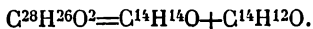
Sur la réduction de la désoxybenzoïne; par M. A. SAGUMENNI (1).

Le produit de réduction de la désoxybenzoïne décrit par MM. Limpricht et Schwanert, et qui renferme $C^{28}H^{26}O^2$, s'obtient facilement de la manière suivante. On ajoute 2 p. de poudre de zinc et 1 p. de désoxybenzoïne dans une solution de 1 p. de potasse dans 7 p. d'alcool; on chauffe doucement pour favoriser la réaction, jusqu'à ce que la solution, d'abord brune, soit devenue jaune clair. On obtient une bouillie épaisse qu'on lave à l'alcool froid et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, additionné de quelques gouttes d'acide acétique. Le produit se dépose par le refroidissement en aiguilles fusibles à 164°, solubles dans 30 p. d'alcool bouillant et dans 150 p. d'alcool froid, à 90 centièmes.

Ainsi obtenu, le produit de réduction n'est pas pur et il faut le soumettre à une série de cristallisations. Quand il est tout à fait pur, il fond à 213° et se dissout dans 195 p. d'alcool bouillant.

Le corps décrit par MM. Limpricht et Schwanert fondait à 156°; l'auteur l'a préparé par la même méthode (action de l'amalgame de sodium), et est arrivé, en le purifiant complètement, à le faire fondre également à 213°.

Le composé $C^{28}H^{26}O^2$ se dédouble en partie par la distillation en désoxybenzoïne et hydrate de stilbène :



Sur l'acide sulfocinnamique; par M. RUDNEW (2).

L'acide cinnamique produit, sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, deux acides sulfoconjugués isomériques.

L'acide parasulfocinnamique $C^9H^8SO^5 + 5H^2O$ cristallisé en grands prismes clinorhombiques. — Son sel acide de baryum

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1102. — 1872, n° 20.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1104. — 1872, n° 20.

forme de longues aiguilles peu solubles $(C^9H^7SO^5)^2Ba + 3H^2O$. Il donne de l'acide paroxybenzoïque par la fusion avec la potasse.

L'acide isomérique cristallise difficilement, et en cristaux confus ; son sel acide de baryum $(C^9H^7SO^5)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en mamelons. Ses sels sont plus solubles que ceux de l'acide *para*. La fusion avec la potasse paraît donner de l'acide oxybenzoïque.

Sur la manière de reconnaître la présence de l'eau dans les essences ; par M. G. LEUCHS (1).

Lorsqu'on ajoute aux essences plusieurs fois leur volume d'essence de pétrole, il se produit un trouble déterminé par l'apparition de gouttelettes dont la quantité est d'autant plus grande que l'essence renferme plus d'eau.

En opérant de cette manière, on a reconnu que les essences de lavande, d'œillet, d'aspic, de cannelle, de romarin, de sassafras, de genièvre, de citron et de bergamote renferment de l'eau ; l'essence de Portugal et l'huile de *Gaultheria procumbens* n'en contiennent que des traces. Sont anhydres les essences de térébenthine, de cédrat, de citron, de rue et de succin.

Recherches sur la curcumine ; par M. IVANOW-GAJEVSKY (2).

L'auteur a rectifié une grande quantité d'essence de curcuma. Les fractions distillant à 280-290° renferment 80,2 à 80,4 % de carbone et 10,8 à 10,0 d'hydrogène. Les portions inférieures renfermaient moins de carbone et plus d'hydrogène. La portion de 280 à 290°, soumise à l'action de l'acide chromique, s'oxyde à froid, avec dégagement de gaz. A la distillation, il passe une huile acide bouillant de 150 à 170°, et paraissant formée par les acides valérique et caproïque.

Pour obtenir un bon rendement de *curcumine*, il faut traiter l'extrait éthéré, débarrassé d'éther, par de l'ammoniaque faible, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus de résine. On dissout ensuite le résidu dans l'ammoniaque concentrée et bouillante, et l'on traite la solution, d'un rouge foncé, par un courant d'acide carbo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 159. — 1872.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1102. — 1872, n° 20.

nique; il se dépose des flocons de curcumine pure, fusible à 140° (un peu plus fusible que la curcumine cristallisée). 250 grammes d'extrait éthéré fournissent 100 grammes de curcumine. La solution alcoolique de curcumine réduit le nitrate d'argent; les solutions alcalines réduisent les sels mercuraux. La combinaison plombique, d'un rouge brique, renferme $C^{16}H^{14}PbO^4$.

Chauffée avec de la poudre de zinc, la curcuminé fournit l'essence de curcuma, bouillant de 280 à 290°.

Lorsqu'on la traite par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on la transforme en *acide téréphthalique*.

La fusion avec la potasse donne de l'*acide protocatéchique* $C^7H^6O^4$.

La *rosocyanine* de M. Schlumberger (obtenue en chauffant 100^{gr} d'extrait alcoolique de curcuma avec 36^{gr} d'acide sulfurique et 30^{gr} d'acide borique) forme une poudre cristalline pourpre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution est colorée en bleu foncé par des traces d'alcalis. Elle se décompose à 220° sans fondre. L'acide chlorhydrique est sans action; l'acide sulfurique la dissout et l'abandonne de nouveau par l'addition d'eau en flocons d'un rouge brun. Elle renferme 60,3 à 60,8 de carbone et 6,4 à 7,0 % d'hydrogène; elle est exempte d'acide borique.

Fondu avec de la potasse, elle donne de l'*acide paroxybenzoïque*.

Recherches sur l'acide citrique; par M. M. SARANDINAKI (1).

L'acide citrique se sépare de sa solution aqueuse avec 1 molécule d'eau de cristallisation, lorsqu'on ne l'a pas chauffée au delà de 100°; cette eau se dégage rapidement à l'air. Les cristaux séchés à 130° fournissent par une nouvelle cristallisation des cristaux anhydres; il en est de même lorsqu'on fait bouillir longtemps la solution d'acide citrique; l'auteur regarde ces cristaux anhydres comme formés par un acide isomérique de l'acide citrique.

L'éther citrique neutre renferme $C^6H^5(C^2H^5)^3O^7$. Mis en digestion pendant 24 heures à 75-110° avec de l'ammoniaque alcoolique, il donne le composé $C^6H^5(AzH^2)^2(C^2H^5O)^4$, que l'auteur nomme *citraméthane*. C'est une poudre amorphe, hygroscopique, d'un vert foncé, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1100. — 1872, n° 20.

Recherches sur les polymères de la morphine et sur leurs dérivés;
par MM. C.-R.-A. WRIGHT et E.-L. MAYER (1).

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps du chlorhydrate de morphine avec une solution concentrée de chlorure de zinc, il se forme une combinaison des deux chlorures qui peut de nouveau être dédoublée; mais si l'on prolonge l'action plus longtemps, on obtient, suivant la température, la concentration et la durée de l'opération, la série des chlorhydrates suivants :

- A. Apomorphine (tétradimorphine)..... $C^{68}H^{68}Az^4O^8, 4HCl$.
 B. Base soluble dans l'éther; chlorhydrate incristallisable... $C^{34}H^{37}ClAz^2O^5, 2HCl$.
 C. Base insoluble dans l'éther; polymère de l'amorphine; chlorhydrate incristallisable..... $C^{136}H^{136}Az^8O^{16}, 8HCl$.
 D. Base insoluble dans l'éther; chlorhydrate incristallisable... $C^{126}H^{145}ClAz^8O^{20}, 8HCl$.
 E. Amorphine impure, ou un isomère probable de cette base.

L'acide chlorhydrique et la morphine donnent à 100°, après 5 à 6 heures, les sels suivants :

- F. $C^{34}H^{39}ClAz^2O^6, 2HCl$ Chlorhydrate de morphine +HCl
 G. $C^{34}H^{37}ClAz^2O^5, 2HCl$ — — +HCl—H²O
 H. $C^{34}H^{36}Cl^2Az^2O^3, 2HCl$ — — +2HCl—2H²O

La première action paraît être la fixation d'acide chlorhydrique; ce n'est qu'ensuite qu'il y a élimination d'eau. La dernière base est l'homologue de la chlorocodide de MM. Matthiessen et Wright. Comme cette dernière ne se polymérise pas sous l'influence de l'eau, mais régénère la codéine, les auteurs concluent que les trois dernières bases mentionnées ci-dessus dérivent de la morphine non polymérisée, et que celle-ci renferme $C^{34}H^{38}Az^2O^6$ et non $C^{17}H^{19}AzO^3$.

Une action plus avancée de l'acide chlorhydrique fournit de l'apomorphine et une *tétrabase* $C^{136}H^{154}Cl^2Az^8O^{24}, 8HCl$.

Les recherches de Arppe et celles de Laurent et Gerhardt sur la sulfomorphine montrent que le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur la morphine est une espèce d'amide. Les au-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1109. — 1872, n° 20.

teurs, en s'appuyant sur les résultats suivants, pensent que cette dernière constitue un dérivé tétrapolymérisé :

L'acide sulfurique étendu, en agissant à 100° sur la morphine, produit successivement de la trimorphine $C^{102}H^{144}Az^6O^{18}$ et de la tétramorphine $C^{136}H^{154}Az^8O^{24}$, homologues de la tricomodéine et de la tétracomodéine. Il ne se forme pas de dimorphine. La sulfomorphine de Laurent et Gerhardt n'est autre chose que du sulfate de tétramorphine.

Le tableau suivant résume les résultats généraux auxquels sont arrivés les auteurs. La morphine et les polymères sont représentés par les symboles M, M^2, M^3 et M^4 ; $(M+H)^4$ représente une tétrabase résultant de la fixation d'hydrogène :

SÉRIE PRIMITIVE.

Nom de la base.	Formation.	Composition.
Morphine.....		M .
Base F.....	Morphine et HCl	$M+HCl$.
— G.....	— et $ZnCl^2$ ou HCl	$M+HCl-H^2O$.
— H.....	— et HCl	$M+2HCl-2H^2O$.

SÉRIE DIPOLYMÉRISÉE.

Dimorphine hypothétique.....		M^2 .
Tétramorphine (Apo-morphine).....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Morphine et } HCl \dots \\ \text{— } ZnCl^2 \dots \\ \text{— } PO^4H^3 \dots \\ \text{— } SO^4H^2 \dots \end{array} \right\}$	M^2-4H^2O .

SÉRIE TRIPOLYMÉRISÉE.

Trimorphine.....	Morphine et $SO^4H^2 \dots$	M^3 .
—	Trimorphine et HCl ..	$M^3+2HCl-2H^2O$.

SÉRIE TÉTRAPOLYMÉRISÉE.

Tétramorphine.....	Morphine et $SO^4H^2 \dots$	M^4 .
Diapotétramorphine..	— $PO^4H^3 \dots$	M^4-H^2O .
Octo-apotétramorphine	— $ZnCl^2 \dots$	M^4-8H^2O .
—	—	$M^4+HCl-4H^2O$.
—	— $HCl \dots$	M^4+2HCl .
—	Diapotétramorphine et	
—	$HCl \dots$	$M^4+2HCl-4H^2O$.
—	Diapotétramorphine et	
—	$HI \dots$	$M^4+2HI-4H^2O$.

SÉRIE TÉTRAPOLYMÉRISÉE HYDROGÉNÉE.

Base hypothétique.....	(M+H ⁴) ⁴
— Morphine et III plus	
phosphore.....	(M+H ⁴) ⁴ +4HI—4H ² O.
— Base précédente et eau	(M+H ⁴) ⁴ +2HI—4H ² O.
— Action prolongée de	
l'eau.....	(M+H ⁴) ⁴ +HI—4H ² O.

Recherches sur la nicotine; par M. H. WEIDEL (1).

Ce mémoire est un développement de la note qui a déjà été publiée dans ce recueil, concernant l'acide *nicotianique* (2).

Pour préparer cet acide, on laisse tomber goutte à goutte, en agitant, 1 p. de nicotine dans 25 p. d'acide nitrique fumant, maintenu froid par de la glace. On laisse ensuite la température s'élever vers 20-25°; lorsque la vive réaction qui se manifeste alors est calmée, on fait bouillir le liquide jusqu'à ce que sa coloration soit devenue jaune, puis l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Ce résidu ne tarde pas à cristalliser. Le produit qu'on obtient ainsi, privé des eaux mères au moyen de la trompe, constitue l'azotate du produit d'oxydation. On transforme celui-ci en combinaison argentique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide nicotianique ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, à peu près insoluble dans l'éther. Chauffé, il fond et se sublime.

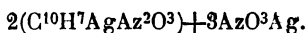
L'azotate d'acide nicotianique $2(C^{10}H^8Az^2O^3)+3AzO^3H$ cristallise en prismes ou en lamelles incolores renfermant $3\frac{1}{2}$ H²O qui se dégagent à 110°.

Chlorhydrate $2(C^{10}H^8Az^2O^3)+3HCl$. — Poudre cristalline ou prismes isolés obtenus en traitant l'acide nicotianique par l'acide chlorhydrique fumant. Il donne un *chloroplatinate* en prismes clinorhombiques volumineux, de couleur orange. Rapport des axes = 1,6233 : 1 : 1,8251. Inclinaison des axes ac = 73°55'. Faces observées : $b^1/2$, $d^1/2$, h^1 , p , m .

Bromhydrate $2(C^{10}H^8Az^2O^3)+3HBr$. — Ressemble au chlorhydrate.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 328. — 1873.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 409.

Nicotianate d'argent et azotate d'argent.

— Précipité cristallin blanc, s'altérant par les lavages.

Nicotianate d'argent basique $2(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AgAz}^2\text{O}^3) + 3\text{Ag}^2\text{O}$. — Précipité volumineux peu soluble, assez stable à la lumière, obtenu par l'addition d'azotate d'argent à l'acide nicotianique neutralisé par l'ammoniaque.

Sel de calcium $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{Ca} + 3\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^3\text{Ca}$. — Prismes obliques incolores, bien formés, à faces striées, peu solubles. Système clinorhombique. Faces observées $d^{1/2}, m$. Inclinaisons $m : m = 107^\circ 10'$; $d^{1/2} : d^{1/2} = 59^\circ 10'$.

Les cristaux renferment $19\text{H}^2\text{O}$ qu'ils perdent à 115° .

Pour les réactions fondamentales, nous renvoyons à la première note.

Sur l'hyoscyamine ; par M. G. MERK (1).

La plupart des traités de chimie décrivent l'hyoscyamine comme un corps cristallisé. M. Höhn a montré récemment (t. XV, p. 294) qu'on ne peut l'obtenir qu'à l'état d'une masse cireuse. L'auteur a reconnu que si l'on distille celle-ci dans un courant d'hydrogène, on obtient un liquide incolore qu'il regarde comme la base pure. Celle-ci se range donc à côté de la conicine et de la nicotine. Son odeur rappelle celle de la conicine. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu aussi dans l'eau. Elle brunit à l'air, devient plus épaisse et répand une odeur pénétrante et désagréable; elle est, dans ce cas, insoluble dans l'éther. Elle est très-alcaline. Ses sels sont solubles et difficilement cristallisables; le sulfate et le chlorhydrate ne cristallisent pas; l'azotate est en longues aiguilles. L'oxalate est cristallin. L'auteur n'a pas encore examiné l'action de cette hyoscyamine liquide sur l'économie animale.

Sur la franguline et sur l'acide frangulique; par M. A. FAUST (2).

L'acide frangulique se produit par le dédoublement de la franguline (3). Pour l'obtenir en grand, l'auteur fait bouillir l'écorce

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. xxxviii, p. 203.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. clxv, p. 229.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xx, p. 485 et t. xvi, p. 338. — 1873.

de bourdaine avec de l'eau à laquelle il ajoute 20 à 30 parties de soude après une heure d'ébullition, puis continue à faire bouillir quelques heures. La liqueur filtrée, neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer par une ébullition prolongée l'acide frangulique en masse adhérente. Le précipité lavé et séché est dissous dans l'alcool et précipité successivement par l'acétate neutre, puis par le sous-acétate de plomb. L'acide frangulique se trouve dans le dernier précipité; on le met en liberté en le décomposant par l'hydrogène sulfuré en présence d'alcool, on fait bouillir et l'on filtre. L'acide frangulique ainsi obtenu doit être lavé à la benzine et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. 25 kilogr. d'écorce ne fournissent que quelques grammes de cet acide.

L'acide frangulique cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles oranges ou brunes, groupées en étoiles. Il cristallise par évaporation lente en aiguilles et en tables quadratiques. Il fond à 252-254° et se sublime déjà à une température inférieure.

L'eau bouillante ne dissout que peu d'acide frangulique, en prenant une teinte rougeâtre. La potasse le dissout et la solution rouge cerise est décolorée par la poudre de zinc, mais se colore de nouveau à l'air.

Chauffé avec de la poudre de zinc, il fournit de l'anthracène.

La formule $C^{14}H^{10}O^5$ donnée précédemment pour l'acide frangulique comprend l'eau de cristallisation et doit s'écrire $C^{14}H^8O^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$. A 120° il perd une molécule H^2O ; le reste de l'eau, $\frac{1}{2}H^2O$, ne se dégage qu'à 180°. Cette formule est justifiée par les dérivés.

Acide dibromofrangulique $C^{14}H^6Br^2O^4$. — Poudre cristalline (courtes aiguilles microscopiques), rouge pâle, très-peu soluble dans l'alcool froid; il s'obtient par l'addition de brome à la solution alcoolique d'acide frangulique.

Acide diacétylfrangulique $C^{14}H^6(C^2H^3O)^2O^4$. — Il s'obtient lorsqu'on chauffe l'acide frangulique à 150° avec un excès de chlorure d'acétyle. Il se dissout dans 300 p. d'alcool bouillant et se sépare en lames brillantes (prismes rectangulaires obliques). Il fond à 184°. L'ammoniaque le dissout lentement avec une coloration rouge.

Ce composé se prête très-bien à la purification de l'acide frangulique, en raison de sa faible solubilité dans l'alcool bouillant. La potasse le dédouble facilement.

L'acide frangulique représente une dihydroxyle-anthraquinone, c'est-à-dire un isomère de l'alizarine et peut-être le rencon-

trera-t-on parmi les produits secondaires de la fabrication de l'alizarine artificielle.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur un nouveau procédé de fabrication de la soude caustique;
par M. W. HELBIG (1).

La majeure partie de la soude caustique obtenue dans les fabriques de soude est retirée des dernières eaux mères de la soude brute. Ces eaux mères, ainsi que les lessives de soude caustique obtenues en décarbonatant la soude par la chaux, renferment, outre la soude caustique, le carbonate de soude, etc., des combinaisons cyanées, et surtout sulfurées. Ces dernières doivent être soigneusement éliminées si l'on veut obtenir un produit marchand. On a cherché à y arriver par l'action du salpêtre, par celle de certains oxydes métalliques et enfin en insufflant de l'air dans la masse pendant son évaporation. C'est ce dernier moyen qu'emploie l'auteur, mais en faisant agir l'air sur le produit fondu au rouge.

On évapore la lessive dans des chaudières en fonte. Il arrive un moment où les combinaisons cyanogénées contenues dans la masse pâteuse se décomposent avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de charbon. Lorsque ce point est atteint, on pousse le feu, de manière à atteindre le rouge. Le produit devient alors plus fluide. On adapte sur les chaudières un couvercle de tôle muni d'un tuyau que traverse un tube en fer; celui-ci plonge au fond de la masse et sert à y insuffler de l'air. Le graphite qui s'est séparé vient nager à la surface; on peut ou bien le recueillir ou, comme il n'est pas utilisable, le laisser brûler. On essaye de temps à autre la masse pour voir si le soufre est entièrement oxydé. Quand on a reconnu qu'il en est ainsi, on cesse de chauffer, on laisse se clarifier la masse fondue et on la coule comme à l'ordinaire.

Essai commercial des nitrates; par M. H. JOULIE (2).

Le procédé consiste à transformer les nitrates en chlorures en les chauffant dans un creuset de porcelaine avec du sel ammo-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 375.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 230.

niac, et à doser le chlore avant et après l'opération, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent et du chromate de potasse (procédé Mohr). La différence entre les deux résultats donne le chlore qui s'est substitué à l'acide azotique. Il suffit de multiplier cette différence par 1,52 pour avoir l'acide azotique contenu dans le nitrate essayé.

Le poids de la masse calcinée comprend les chlorures préexistants et ceux provenant de la transformation du nitrate, les sulfates et les matières insolubles.

Pour le nitrate de soude, si l'on transforme par le calcul le chlore total en chlorure de sodium, on doit obtenir un nombre très-voisin du poids de la masse calcinée ; s'il était égal ou supérieur, on serait averti d'une erreur ; s'il était inférieur de plus de 0,50 à 0,75 p. 100 du nitrate essayé, il y aurait lieu de doser les matières étrangères.

Pour le nitrate de potasse, le chlore préexistant calculé en chlorure de sodium, et le chlore de transformation calculé en chlorure de potassium, doivent donner aussi une somme un peu inférieure au poids de la masse calcinée ; s'il était égal ou supérieur, cela pourrait indiquer la présence du nitrate de soude et il faudrait doser le potassium,

Mesure des températures par l'électricité ; par C.-Williams SIEMENS (1),

L'auteur mesure les températures par la variation de conductibilité électrique qu'éprouve un fil de platine lorsqu'on le chauffe plus ou moins fortement. Le fil, lorsqu'il s'agit de mesures de hautes températures, est enroulé en spirale sur une bobine de porcelaine et garanti de l'action directe de la source de chaleur par un tube de même substance. Il peut être relié par de gros conducteurs à un galvanomètre ou à un voltamètre différentiels et à une pile. Il est facile de mesurer les températures peu élevées en lançant le courant de la pile dans deux circuits, dont l'un comprend le galvanomètre différentiel et la spirale chauffée, et dont l'autre traverse une seconde spirale entièrement semblable et le galvanomètre (en sens inverse). On plonge la seconde spirale dans un bain que l'on peut chauffer ou refroidir à volonté ; lorsque le

(1) *Chemical News*, t. xxvi, pp. 152, 164.

galvanomètre marque zéro on est sûr que la température des deux spirales est la même. On peut donc déterminer ainsi la température d'un point éloigné ou inaccessible. Pour les hautes températures, on emploie un voltamètre différentiel d'une construction particulière; le niveau de l'eau à l'extérieur du tube voltamètre peut être élevé ou abaissé à volonté, de façon à coïncider avec le niveau inférieur. Deux tubes sont disposés parallèlement et peuvent s'ouvrir par le haut pour être remplis complètement de liquide au commencement de chaque expérience. On joint aux pôles d'une même pile, d'une part un circuit comprenant le premier voltamètre, un conducteur d'une résistance y et une spirale de platine de résistance R , d'autre part un autre circuit comprenant le second voltamètre, un conducteur de résistance y' et une spirale de platine d'une résistance R' variable avec la température.

Lorsque le courant a passé pendant quelque temps dans le double circuit, on a pour l'expression du rapport des volumes gazeux obtenus dans le premier et dans le second voltamètre

$$\frac{V}{V'} = \frac{R' + y'}{R + y}.$$

Or, l'on connaît à l'avance R , y et y' . R' est donc connu et il suffit de savoir la résistance R_0 de la spirale à zéro et la loi de la variation de la conductibilité avec la température pour connaître celle de la spirale. M. Siemens a donné une formule pour exprimer cette loi; et une table qui fournit directement la température d'après le rapport $V : V'$.

Procédé Monnier pour l'extraction du cuivre (1).

Le grillage de minerais de cuivre sulfurés avec de la soude produit du sulfate acide de sodium et les oxydes de fer et de cuivre. A une température plus élevée, les sulfures métalliques sont transformés en sulfate sous l'influence de l'acide sulfurique du sulfate acide de sodium; mais le sulfate de fer se décompose de nouveau. En lessivant la masse, on enlève le sulfate de cuivre et le sulfate de sodium; on sépare la majeure partie de ce dernier sel par une première cristallisation; le reste cristallise ensuite avec le sulfate de cuivre. Après dessiccation du sulfate de cuivre, on le calcine au rouge avec du charbon, on lave à l'eau et

(1) *Engineering and Mining Journal*, 1872, n° 8.

on soumet à l'affinage le résidu formé de cuivre métallique et d'oxyde.

On économise, par ce procédé, le fer devant servir à préparer le cuivre ; la perte en sel de soude n'est que de 1 %, et l'on retire 97,5 % du cuivre contenu dans la pyrite.

Sur l'extraction du cuivre par le procédé HUNT et DOUGLAS (1).

Ce procédé, employé aujourd'hui au Chili et dans la Caroline du Nord, repose sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par le chlorure ferreux, en présence du chlorure de sodium : il se forme du chlorure cuivreux soluble dans le chlorure de sodium ; on le dissout et on le décompose par le fer. Il se forme ainsi du cuivre métallique et du chlorure ferreux qu'on fait agir sur une nouvelle portion de minerai oxydé.

Avant l'introduction de nouveau minerai dans le bain, on dirige dans celui-ci un courant d'acide sulfureux, provenant du grillage des minerais, pour empêcher la formation de chlorures ferriques basiques.

Les avantages de ce procédé sur les autres méthodes par voie humide sont de n'employer aucun produit chimique autre que le sel marin, et d'exiger moins de fer pour précipiter le cuivre, celui-ci se trouvant à l'état de chlorure cuivreux. Pour empêcher la formation du chlorure cuivrique, on opère, autant que possible, à l'abri de l'air.

**Recherche du sucre de raisin et du sucre de lait ;
par M. CAMPANI (2).**

L'auteur emploie comme réactif une solution concentrée de sous-acétate de plomb additionnée d'une solution étendue d'acétate de cuivre. Le liquide à examiner est ajouté à 5^{cc} de cette solution et porté à l'ébullition ; s'il contient du sucre de raisin, le mélange se colore et laisse déposer un précipité jaune. Le sucre de canne n'agit pas sur ce réactif. Une solution étendue de sucre de lait se comporte comme le sucre de raisin. Si les solutions de ces sucres sont concentrées, le précipité est rouge brique.

(1) *Berg-und Hüttenmann. Zeitung*, t. xxxi, p. 430.

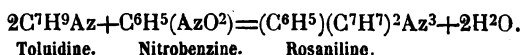
(2) *Archiv der Pharmacie*, t. cxcviii, p. 51.

Recherche de l'alcool amylique dans l'alcool ordinaire ;
par M. R. BÖTTGER (1).

On ajoute quelques fragments d'iodure de potassium à l'alcool. Si celui-ci renferme 0,5 à 1 0/0 d'huile de pomme de terre, il se colore après quelques minutes en jaune clair. Cette coloration n'est pas due, à la vérité, à l'alcool amylique lui-même, mais plutôt à certains acides libres, acides acétique ou valérianique, contenus dans l'huile de pomme de terre; cette réaction n'est donc pas assez certaine. L'auteur en cite une autre qui donne des résultats plus constants : une solution très-étendue de permanganate de potasse est décolorée beaucoup plus facilement par l'alcool amylique que par l'alcool ordinaire.

Fabrication de fuchsine sans arsenic; par MM. MEISTER, LUCIUS et BRUNING (2).

On est parvenu, dans la fabrique de MM. Meister, Lucius et Brüning, à fabriquer la fuchsine sans employer l'acide arsénique. La formation de la rosaniline repose sur l'action de la nitrobenzine sur l'aniline commerciale, ou plutôt sur la toluidine. Le produit obtenu ne le cède aux meilleures préparations à l'acide arsénique, ni pour la beauté, ni pour le prix de revient. La réaction a lieu suivant l'équation



Toluidine. Nitrobenzine. Rosaniline.

Sur le charbon dit chimique, employé dans l'impression des tissus; par M. Em. KOPP (3).

La composition de ce charbon se représente par 80,25 0/0 de carbone pur, 15,75 d'hydrogène et d'oxygène dans les rapports nécessaires pour former de l'eau et 4 0/0 de cendres. Ce charbon est attaqué par l'acide nitrique au bain-marie. Le mélange filtré après douze heures d'action laisse sur le filtre un résidu abondant; la solution est jaune clair, mais si l'on reprend le résidu par de l'eau bouillante, on obtient une solution brune. Le lavage

(1) *Polytech. Notizblatt*, t. xxviii, p. 15.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 312.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. xlii, p. 333.

est extrêmement long. La solution, évaporée au bain-marie, laisse une masse amorphe brune, acide, mélangée de sulfate de potasse. Le résidu se dissout en partie dans la soude avec une coloration brun noir.

Le charbon examiné par l'auteur lui avait été remis par M. Cam. Kœchlin. Il avait été obtenu en traitant le noir de fumée par l'acide sulfurique concentré de manière à permettre d'en faire une pâte avec l'eau.

Mordant d'huile pour couleurs d'aniline (1).

Le mordant d'huile dont on se sert dans plusieurs fabriques pour la teinture en couleurs d'aniline se prépare de la manière suivante : On agite ensemble 2 kilogr. d'huile tournante et 7 kilogr 500 d'alcool, puis on ajoute 7 $\frac{1}{2}$ litres d'eau; enfin, on verse sur le mélange 500 gr. d'acide sulfurique. Ce mélange a besoin d'être brassé jusqu'à ce qu'il ne se montre plus d'huile à la surface.

En France, où l'alcool est très-cher, on mélange directement l'acide sulfurique à l'huile, puis on ajoute l'eau.

Bleu d'aniline sur fils et tissus de coton (2).

On se sert dans cette opération d'un bleu d'aniline assez pur et soluble dans l'eau (BBS, marque française; FFS, marque allemande). Le fil de coton blanchi, lavé et passé dans un bain d'alcali faible, est transporté dans un bain de teinture préparé avec 8 à 10 gr. de bleu dissous dans une quantité suffisante d'eau. Après quelques passages, on ajoute de l'acide sulfurique au bain et on repasse le coton. On ne chauffe pas le bain. On y lave et on fait sécher lentement.

Ce procédé est surtout applicable à la teinture des étoffes mélangées, laine et coton, dans un seul bain.

Rouge écarlate au moyen de la fuchsine; par M. B. JEGEL (3).

Cette teinture repose sur l'emploi simultané du jaune de naphthaline et de la fuchsine; plus est faible la proportion de cette dernière, plus la nuance est belle. On chauffe vers 100° une solu-

(1) *Moniteur de la Teinture*, 5 février 1873.

(2) *Moniteur de la Teinture*, 5 février 1873.

(3) *Moniteur de la Teinture*, 20 janvier 1873.

tion aqueuse de jaune de naphthaline, on y ajoute peu à peu la fuchsine jusqu'à ce que sa proportion s'élève à 2 % de la quantité de jaune, puis l'on teint dans ce bain la laine ou la soie.

Le mélange des dissolutions de jaune et de rouge ne doit pas être fait à froid, sans quoi la fuchsine se précipite en flocons amorphes qui ne se redissolvent qu'imparfaitement par l'ébullition.

Revue des Brevets français.

94290. — *Perfectionnements apportés à la fabrication des sels de fer cristallisés.* — FAURE et KESSLER, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), 11 mars 1872.

Les eaux mères provenant de la fabrication du sulfate de fer, au lieu d'être évaporées, sont additionnées d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique; ce mélange, légèrement chauffé, attaque de nouveau facilement les objets en fer. Ce procédé s'applique très-bien au décapage des fers en général, notamment à l'état de tôles, fils et bandes destinées à l'étamage, à l'état de fontes moulées, d'objets de quincaillerie, devant subir ou non l'étamage.

D'après les inventeurs, les eaux mères acidifiées attaquent plutôt l'oxyde qui recouvre le métal que le métal lui-même. Elles le *décapent* mieux et ne le *piquent* pas autant que l'acide seul.

94304. — *Système de fabrication du gaz d'éclairage par la houille, le boghead ou les hydrocarbures.* — ROULLÉ (Paris), 24 février 1872.

Cette invention comprend deux procédés, qui sont :

1° La fabrication du gaz d'éclairage par les hydrocarbures, en produisant des vapeurs sous pression et les faisant passer dans un surchauffeur pour les transformer en gaz oléfiant;

2° La fabrication du gaz d'éclairage en distillant la houille, ou le boghead réduits en poudre et observant les températures (cinq à six cents degrés) pour obtenir en premier lieu un gaz recueilli par les procédés ordinaires, puis, des vapeurs d'huile qui, après leur passage dans le surchauffeur contenant un corps poreux, sont transformées en un gaz oléfiant plus riche que le premier.

94308. — *Emploi de la magnésie et de la silice dans le traitement des sels minéraux.* — BASSET (Paris), 27 février 1872.

Les procédés décrits dans ce brevet sont basés sur les réac-

tions suivantes : Le sulfate de magnésie mélangé à équivalents égaux avec les chlorures métalliques est porté au rouge sombre.

Le chlorure de magnésium perdant son chlore à l'état d'acide chlorhydrique par la chaleur, on obtient comme résidu de la magnésie et un sulfate soluble.

L'inventeur fait aussi réagir la silice sur les sulfates en présence du charbon, au rouge, il obtient ainsi des silicates et du soufre qui distille.

Il revendique l'emploi de la silice et de la magnésie pour la préparation de l'acide chlorhydrique, des chlorures, des alcalis libres ou carbonatés, ainsi que des oxydes métalliques, pour l'extraction du soufre des sulfates et des pyrites et notamment l'utilisation, pour cette extraction ou pour la préparation du sulfate de magnésie, du sulfure et des sulfates de fer, de cuivre, d'alumine, de manganèse et de chaux.

94340. — *Perfectionnements apportés à la fabrication du cuir et aux procédés qui s'y rapportent.* — WHITE, 27 février 1872.

Les traitements que l'on fait subir dans ce procédé aux peaux sont les suivants :

600 grammes acide pyroligneux.

40 litres de cendres ou 900 grammes de potasse dissoute dans 5 litres d'eau.

50 kilogrammes terre japonaise dissoute dans 180 litres d'eau.

1° Opération du chauffage des peaux ou cuirs par l'emploi de la chaux, du sel de soude, du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'une solution de gaz ammoniac dans l'eau;

2° L'opération du planage, par la combinaison et l'emploi du soufre, de la potasse, de l'eau, du sel de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque, ou d'une solution aqueuse d'ammoniaque;

3° Le tannage, par l'emploi des matières suivantes :

Eau, acide acétique ou pyroligneux, une couche de cendres, ou son équivalent, et de la terre japonaise, ou son équivalent:

On laisse les peaux huit à dix jours dans ce mélange ;

4° Blanchiment. — Les peaux sont abandonnées pendant 24 heures dans une solution composée de 1 kilogramme de sel marin et 120 grammes acide sulfurique. Elles sont ensuite lavées à l'eau.

94353. — *Emploi de la colle à chaud, maintenue à une tem-*

pérature constante, pour le parage et l'encollage des matières textiles. — HAGIMONT, 9 mars 1872.

On emploie une colle végétale maintenue à une température constante et on trempe les fils à encoller dans le bain ; on se sert pour cette opération d'un appareil spécial, qui est beaucoup plus simple que celui employé généralement. Ce procédé offre dans l'encollage des fils de laine une économie de 50 % sur l'encollage à la colle animale et donne des fils mieux collés, plus souples et plus solides.

94380. — *Procédé destiné à donner du brillant aux étoffes de laine.* — DESCoubET, Elbeuf (Seine-Inférieure), 12 mars 1872.

Au moyen d'un appareil spécial, on met l'étoffe en contact, en l'imprégnant en même temps de vapeur surchauffée, avec une surface polie, contre laquelle elle vient se frotter et se presser. La quantité de brillant obtenu varie avec la température de la vapeur employée.

94435. — *Moyen de fabrication du sulfate d'ammoniaque, par l'emploi et le mélange direct des eaux ammoniacales et des goudrons acides produits dans les mines de schistes bitumineux.* — ROCHE, 7 mars 1872.

L'inventeur utilise les eaux ammoniacales obtenues dans la distillation des schistes en les neutralisant par les goudrons acides provenant du traitement par l'acide sulfurique, des huiles de schiste, soit brutes, soit déjà distillées. Quand la neutralisation est atteinte, le goudron vient surnager ; on le décante et on l'emploie comme combustible pour l'évaporation du liquide aqueux, qui renferme du sulfate d'ammoniaque.

94460. — *Procédé chimique d'extraction de l'étain qui recouvre les rognures de fer étamé ou fer-blanc provenant comme déchet de toutes les industries qui exploitent ou produisent ce métal.* — MOULIN et DOLÉ, Chauny (Aisne), 9 mars 1872.

On traite les rognures de fer étamé soit par le chlore, soit par l'eau régale, soit par l'acide chlorhydrique aqueux ou gazeux. L'acide chlorhydrique gazeux donne les meilleurs résultats ; on dispose les rognures dans des chambres, de manière à ce que le gaz puisse passer entre tous les morceaux et l'on fait arriver du gaz chlorhydrique préparé par la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique. Le fer dans ces conditions, ne s'altère pas sensiblement tant qu'il reste de l'étain et l'on peut facilement

saisir le moment où ce dernier métal est complètement attaqué. A ce moment on lave les rognures avec un peu d'eau, on précipite l'étain dans la solution par des lames de zinc ou de fer, on le lave successivement à l'eau, à l'acide sulfurique étendu et à grande eau, on le sèche et on le fond.

Le fer décapé peut rentrer comme ferraille dans l'industrie métallurgique.

94461. — *Substance explosive et procédé pour la fabriquer.* — MUSCHAMP, 11 mars 1872.

Cette substance explosive n'est autre qu'une cellulose nitrée, préparée avec du bois dur, désagrégée au moyen de cylindres broyeurs, et purifiée par chauffage avec une lessive de soude forte sous une pression de 3 à 5 atmosphères, lavage à grande eau, turbinage et séchage à l'étuve.

Cette cellulose est trempée pendant 24 à 30 heures dans un mélange de 1 p. d'acide azotique (densité 1,4 à 1,5) et de 2 p. d'acide sulfurique (densité 1,80 à 1,84), lavée à grande eau pendant une vingtaine de jours, trempée dans une solution étendue et légèrement chauffée de carbonate de potassium (28 grammes par litre) lavée à grande eau et séchée par turbinage et par l'application d'une chaleur modérée. On obtient ainsi un composé très-explosible dont on peut encore augmenter l'explosibilité par une trempe dans une solution de nitrate de potassium ou de sodium.

Ce composé est applicable aux torpilles et aux mines.

Pour les besoins de la guerre, la substance est trop brisante ; on ralentit sa combustion par une trempe, pendant plus ou moins de temps, dans une solution de sulfate de zinc ou d'amidon.

Les acides ayant servi peuvent être utilisées pour une seconde et même pour une troisième opération et donnent alors des composés moins explosifs.

94466. — *Procédés économiques de fabrication des borates métalliques et leur application à la peinture à l'huile.* — POUSSIER, 9 mars 1872.

L'inventeur prépare les borates métalliques, en traitant à 80-100° le borate calcique ou le borate double de calcium et de magnésium par le chlorure ou nitrate du métal correspondant. Avec le chlorure de chrome, on obtient un vert foncé intense, qui peut être employé en peinture, car mélangé avec une huile siccative,

il sèche vite. Le borate de *culvre* est bleu et trouve son emploi dans la peinture à l'huile et principalement dans la céramique. •

Le borate double de *zinc* et de *culvre* trouve le même emploi. On peut obtenir de même les borates de Mn, Zn, Cd, Co, Pb, Bi et Sn. Le borate *ferrique* donne, en peinture, un ton brun, très-chaud et transparent; la couleur sèche vite.

Lorsqu'on fait agir à 80-100° du chlorure d'*aluminium* sur le borate calcique, on obtient une solution sirupeuse, presque incristallisable, qui peut servir à produire une glaçure plus ou moins fusible, suivant qu'on y incorpore plus ou moins de borate de calcium ou d'oxyde de zinc, de plomb ou d'étain. Cette couverte peut être différemment colorée par d'autres borates.

Dans les arts céramiques, les borates obtenus par ces procédés peuvent être employés sans avoir été lavés.

94469. — *Appareil propre à extraire le jus de la betterave par l'emploi de l'air comprimé.* — SURBAYROLES, Lille (Nord), 27 mars 1872.

Ce brevet décrit un appareil qui réalise, au moyen de l'air comprimé, le passage forcé et continu de quantités de jus déterminées de richesse de moins en moins grande, sur une quantité donnée de pulpe de betterave.

L'appareil se compose d'un long cylindre qui porte en bas un tamis, et dans lequel se meut une vis sans fin qui fait avancer la pulpe de l'une des extrémités à l'autre. Il porte en bas, au-dessous du tamis, cinq compartiments, dans lesquels s'assemble le jus qui coule par le tamis, et en haut six tubulures placées de manière à ce que la seconde se trouve juste au-dessus du premier compartiment, la troisième au-dessus du deuxième, etc. : par la première, arrive l'air comprimé, et les autres sont en communication avec des pompes qui puisent le jus sucré dans les compartiments du bas et le font couler sur la pulpe plus riche, produisant ainsi un épuisement méthodique. Pour préciser : la pompe de la tubulure n° 2 puise le jus dans le compartiment n° 2 et le rejette au-dessus du compartiment n° 1.

La pulpe est poussée dans le grand cylindre par un petit cylindre muni également d'une vis sans fin, qui reçoit la matière directement du réservoir et la presse contre une plaque mobile qui se trouve entre les deux cylindres et qui ne s'ouvre qu'en dedans du grand, formant ainsi soupape et empêchant l'échappement de

l'air comprimé. A la partie postérieure du grand cylindre, la pulpe épuisée arrive dans un coude de retour, dont on la fait sortir, de temps en temps, par un tiroir.

94479 et additions. — *Instrument dit dilatomètre, destiné au dosage de l'alcool dans les liquides tels que le vin, la vinasse, la bière, etc.* — DELAUNAY, Paris, 11 mars 1872.

L'inventeur décrit un instrument pour le dosage de l'alcool dans différents liquides, basé sur les différences de dilatabilité que présentent les mélanges d'alcool et d'eau (les sels et matières solides influant peu sur la dilatabilité d'un liquide). L'appareil est un dilatomètre dont la tige porte une échelle indiquant directement les centièmes d'alcool, et dans le réservoir se trouve soudé un thermomètre qui indique les limites de température entre lesquelles l'expérience doit se faire.

Dans une addition, l'inventeur décrit un aëromètre à échelle spéciale, qui porte un petit godet en haut; on fait affleurer cet instrument jusqu'au degré 0 dans le liquide en question, par quelques pincées de sable placées dans le godet, on chasse ensuite l'alcool par la distillation, on étend d'eau le résidu, de manière à le ramener au volume primitif, et l'on plonge l'aëromètre. Le degré indique directement la teneur en alcool.

94481. — *Thermomètre aéro-électrique de sûreté.* — FASTRÉ, Paris, 12 mars 1872.

L'appareil se compose d'un réservoir à air, qui se trouve en communication, par un tube métallique fin, avec un tube à deux branches rempli de mercure. Ce dernier est en communication avec une pile, et, à une hauteur variable au-dessus du niveau du mercure dans la branche libre, suivant la température à atteindre, se trouve un fil de platine qui est en communication avec une sonnerie électrique et le second pôle de la pile. Dès que la température est atteinte, le courant se ferme et la sonnerie avertit.

Ce thermomètre pourra rendre des services pour le chauffage des chaudières à vapeur, d'étuves, de serres, etc.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 MARS 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. E. DURRWEL, chimiste à Saint-Étienne, est nommé membre non résidant.

M. Grat. WEST expose le but et les principes qui l'ont guidé dans sa *Statistique des volumes des équivalents chimiques*. Il a recherché la loi générale à laquelle obéissent ces volumes, ainsi que les relations que présentent les volumes des corps composés avec les volumes des corps simples. Il développe les principes de la notation et de la nomenclature qu'il a adoptées dans son ouvrage. Après avoir exprimé son opinion sur les théories chimiques, il propose, pour concilier ces théories, d'admettre la polarité électrique des molécules.

M. JANNETAZ fait hommage à la Société d'un exemplaire de sa thèse sur la *Propagation de la chaleur dans les corps cristallisés*. Il développe l'histoire de cette question et expose en quelques mots la substance de son travail : il est arrivé à cette loi générale que, dans les cristaux, le *plus grand axe de conductibilité est parallèle au clivage le plus facile*.

M. FRIEDEL présente, de la part de M. GUICHARD, des cristaux d'acide benzoïque déposés à la longue d'une solution de benjoin dans le sulfure de carbone. Ces cristaux, assez volumineux, sont maclés et présentent une grande analogie avec les cristaux de gypse en fer de lance.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur les doubles décompositions salines,
par M. L. JOULIN.

(Premier mémoire, extrait par l'auteur.)

Dans une série d'études sur l'*Influence de l'eau dans les décompositions chimiques*, publiées il y a une vingtaine d'années, Henri Rose a classé de la manière suivante les produits de la réaction des carbonates alcalins et des sels métalliques (1) : avec les bases fortes (baryte, strontiane, oxyde d'argent, oxyde de mercure), on obtient des carbonates purs ; avec les bases faibles, l'eau agissant comme un acide, déplace, en raison de sa masse, une partie de l'acide carbonique, et le précipité est formé d'hydrate et de carbonate unis en proportions définies, combinaisons appelées *hydrocarbonates* ; avec les bases très-faibles (sesquioxyde de fer, d'antimoine, d'aluminium), on obtient presque de l'hydrate pur. Quand l'oxyde ne forme pas de combinaison avec l'eau, sa formation est attribuée à une petite quantité d'alcali libre mélangée au carbonate alcalin. Enfin Rose admet que l'eau décompose les borates alcalins aux grandes dilutions, et explique ainsi la production de l'oxyde dans la double décomposition des borates et des sels métalliques.

Ces idées ont été acceptées par la plupart des savants, et il n'y a pas longtemps que M. Béchamp appuyait en partie sur les travaux de Rose son mémoire sur les eaux sulfureuses. Différentes observations nous ayant paru contraires à cette manière de voir, nous avons repris ces expériences et nous publions dès aujourd'hui les résultats de nos premières recherches, qui sont en désaccord avec ce que l'on a admis jusqu'ici.

I. — CARBONATES.

Dans la formule $\frac{1}{m} N. A + \frac{1}{n} B$, où $\frac{1}{m}$ et $\frac{1}{n}$ représentent les coefficients de dilution des deux sels d'équivalents A et B ; N, le nombre entier ou fractionnaire d'équivalents du sel A, par rapport à un équivalent du sel B. On a fait varier m et n de 0 à 50,000

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXII, LXXXIII, LXXXIV, LXXXV.

et N de 2,000 à $\frac{1}{2,000}$, soit à la température ordinaire, soit à d'autres températures. La solution métallique était versée dans le sel alcalin et l'on agitait quelques instants pour mélanger les sels. Le carbonate neutre de soude provenait de la calcination du bicarbonate; les sels métalliques étaient aussi purs que possible et parfaitement neutres.

PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. — 1° SELS DE MANGANÈSE. — A) *Température ordinaire*: a), *équivalents égaux, même dilution des sels*. — Jusqu'à $m = 200$, la substance blanche précipitée, dès qu'on mélange les solutions, est du carbonate de manganèse pur. Au delà, c'est un mélange de carbonate et de sesquioxyde de manganèse (ce dernier corps provenant de l'oxydation, par l'oxygène de l'air, de l'hydrate de protoxyde formé d'abord), dans lequel la proportion d'oxyde croît d'une manière continue avec la dilution; la liqueur de filtrage renferme du bicarbonate de soude; on remarque aussi que la surface du précipité brunit beaucoup avec le temps. Si m est très-grand, le précipité de sesquioxyde se dépose très-lentement et colore la liqueur en brun jaune. Enfin, si la réaction s'opère sans agitation, on distingue dans le précipité deux couches, l'inférieure, brune, la supérieure, blanche; l'ordre des couches est interverti si l'on verse le carbonate alcalin dans le sel métallique.

b) *Excès de l'un des sels*. — Quand le carbonate de soude est en excès, l'oxyde se produit, même avec des solutions très-concentrées, et sa proportion augmente avec celle du carbonate alcalin; cela a lieu aussi lorsque ce dernier sel est à l'état solide: il suffit de toucher un morceau de carbonate de soude avec une goutte de sel de manganèse pour faire apparaître l'oxyde. Si le sel métallique est en excès, on obtient du carbonate pur avec des solutions concentrées; mais à partir d'une certaine dilution, quelque excès de sel métallique que l'on emploie, le précipité est formé d'un mélange de carbonate et d'oxyde, dans lequel la proportion d'oxyde croît avec la dilution et le nombre d'équivalents du sel métallique. Ces expériences peuvent se réaliser d'une manière frappante: les deux solutions concentrées étant séparées par une membrane animale, une double dialyse s'établit, et du côté du sel alcalin, la membrane se tapisse de sesquioxyde de manganèse, tandis que du côté du sel métallique, il n'y a presque que du carbonate pur. On peut encore verser, peu à peu et par intervalles,

l'équivalent de sel métallique dans le sel alcalin; le précipité est formé de couches de moins en moins brunes, et sa partie supérieure seule est blanche.

B) *Autres températures.* — A 0°, la production de l'oxyde est infiniment plus faible et moins rapide qu'à la température ordinaire; c'est à peine si l'on a des traces d'oxyde pour un excès de 40 équivalents de carbonate alcalin. A 100°, au contraire, la production d'oxyde augmente : la réaction à équivalents égaux donne encore une quantité notable d'oxyde, et c'est seulement pour un excès de 3 équivalents de sel métallique que l'on a du carbonate pur.

2° SELS D'ARGENT. — Les réactions sont analogues à celles des sels de manganèse; seulement, on voit nettement avec ces sels que le carbonate métallique se forme d'abord, et se change ensuite plus ou moins rapidement en oxyde. A 0°, on a encore du carbonate d'argent pur avec un excès de 100 équivalents de carbonate de soude; à 100°, il faut, avec des solutions concentrées, un excès de 3 équivalents d'azotate d'argent pour obtenir le carbonate pur.

3° AUTRES SELS. — Des observations semblables ont été faites avec d'autres sels métalliques. Le corps bleu résultant de la réaction à équivalents égaux du carbonate de soude et du sulfate de cuivre, considéré comme un hydrocarbonate, se transforme en oxyde noir, en présence d'un grand excès de carbonate alcalin; à 0°, ce corps est très-stable; à 100°, la réaction donne immédiatement du bioxyde. Un excès de carbonate alcalin, réagissant sur le sel acide provenant de la dissolution des cristaux d'azotate de protoxyde de mercure, donne de l'oxyde et non du carbonate; à 100°, l'oxyde se produit à équivalents égaux.

En résumé, *la réaction des carbonates alcalins et des sels métalliques, que les oxydes soient ou non susceptibles de former des hydrates, donne lieu à des mélanges de carbonate et d'oxyde, généralement en proportions non définies, à toute dilution pour un excès de carbonate alcalin, et à partir d'une certaine dilution seulement pour des équivalents égaux ou un excès de sel métallique. Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'oxyde augmente avec la dilution et la température.*

EXPÉRIENCES EXPLICATIVES. — 1° *Action sur les carbonates métalliques des corps au milieu desquels la réaction se produit.* — *Action de l'eau.* — A la température ordinaire, du carbonate de

manganèse parfaitement lavé, mis en suspension dans l'eau, n'éprouve pas la moindre altération ; à 100°, c'est seulement à la suite d'une ébullition prolongée qu'il se transforme en sesquioxyde, et encore la production d'oxyde est en rapport pour un même poids de carbonate avec le volume d'eau sur lequel on opère. Le carbonate d'argent soustrait à l'action de la lumière donne lieu aux mêmes observations.

Action du carbonate et du bicarbonate de soude. — A la température ordinaire, une solution de carbonate neutre de soude exempt d'alcali, change le carbonate métallique en oxyde, comme le ferait la soude ; à 100°, la décomposition est très-rapide ; à 0° elle est nulle ou plutôt très-lente. Le bicarbonate de soude n'exerce aucune action sur le carbonate métallique.

C'est donc à l'action secondaire du carbonate neutre alcalin sur le carbonate métallique, qu'il faut rapporter la production de l'oxyde dans les réactions ou le carbonate alcalin est en excès.

2° VITESSE DES RÉACTIONS. — Si dans les réactions à équivalents égaux de solutions concentrées de carbonate de soude et de sulfate de manganèse, on étend d'eau aussitôt après le mélange, ou même une heure après, on voit une partie du carbonate de manganèse se transformer en oxyde ; tandis que le précipité lavé sur un filtre reste inaltéré, quand on le met en suspension dans la même quantité d'eau. L'analyse de la liqueur de filtrage montre qu'un dixième environ des sels n'a pas participé à la réaction. La double décomposition exige donc toujours un certain temps pour s'effectuer, même aux plus grandes concentrations, et c'est ce qui nous a conduit à faire sur la vitesse des réactions des expériences dont nous allons donner les principaux résultats.

Les conditions étaient les suivantes : le sel métallique versé dans le sel alcalin, on agitait le vase pendant une minute pour mélanger, et l'on déterminait par un essai alcamétrique de la liqueur de filtrage, essai dans lequel on tenait compte de l'alcalinité du dissolvant et de la teinture, la quantité de carbonate de soude qui n'était pas entrée en combinaison ; on a considéré comme *réaction immédiate* celle qui se produit pendant le temps de 5 à 6 minutes nécessaire au filtrage d'un volume de 242^{cc} sur lequel on opérerait ordinairement. On a reconnu à cette occasion que l'agitation, difficile à rendre constante, accélère la réaction, mais n'a pas une influence aussi grande que l'on aurait pu croire ; après une heure, deux réactions à équivalents égaux de carbonate de soude et de

sulfate de manganèse au $\frac{1}{1000}$, agitées, l'une pendant une minute, l'autre pendant l'heure entière, présentaient, la première 46 % de carbonate combiné, la seconde 63 % seulement.

SELS DE MANGANÈSE. — A) *Température ordinaire : a) équivalents égaux, même dilution des deux sels.* — Les chiffres suivants montrent que la réaction immédiate est considérablement retardée par la dilution :

Dilution de chacun des sels.....	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{8000}$
Réaction immédiate, { quantité de NaOCO^2 } { combiné, p 0/0..... }	94,00	88,97	59,33	11,97

Le produit soluble de la double décomposition, le sulfate de soude, paraît également influencer sur le ralentissement de la réaction immédiate, ainsi qu'il résulte d'expériences dans lesquelles on a mélangé au carbonate alcalin différentes quantités de sulfate de soude ; l'influence de ce dernier corps augmente avec la dilution jusqu'à un maximum au delà duquel il décroît ; du reste, 8 équivalents de sulfate de soude n'ont pas eu plus d'influence qu'un seul :

Dilution des sels.	Réaction immédiate. — Quantités de NaOCO^2 combinés pour 0/0, pour des quantités de NaOSO^2 de		
	0 équiv.	1 ^{re} équiv.	8 équiv.
$\frac{1}{100}$	88.97	82.25	81.04
$\frac{1}{1000}$	59.93	44.00	44.00
$\frac{1}{8000}$	12.00	11.50	»

C'est l'effet complexe de l'augmentation de la dilution, au fur et à mesure que les sels se combinent, et de l'influence du sulfate de soude et du bicarbonate produits, que l'on a étudié en suivant pendant trente jours la réaction à équivalents égaux de solutions au $\frac{1}{1000}$ de carbonate de soude et de sulfate de manganèse. La marche de la réaction, indiquée par les chiffres ci-dessous, est assez bien représentée par la formule $\frac{1}{N^2} - 1 = 13.50.t^2$, dans laquelle N représente la quantité de carbonate alcalin existant au temps t, le poids primitif étant 1.

Durée de la réaction....	Immédiate.	1 jour.	2 jours.	4 jours.	7 jours.	15 jours.	30 jours.
Na $\bar{\text{O}}\text{CO}^2$ combiné p. 0/0...	60.27	78.85	79.88	86.56	87.23	92.67	94.90

b) *Excès de l'un des sels.* — 1, 10, 50, 75 équivalents de l'un des sels à la dilution de $\frac{1}{10^e}$, ont été mélangés avec un équivalent de l'autre sel, dont la dilution était calculée de manière que le mélange occupât le volume de 242 $^{\text{cc}}$, répondant à la réaction à équivalents égaux des deux sels au $\frac{1}{1000^e}$, le poids de l'équivalent du carbonate de soude étant 0 $^{\text{gr}}$,1. Les chiffres suivants montrent que le ralentissement de la réaction immédiate augmente avec l'excès de l'un des sels, et que, toutes choses égales d'ailleurs, il est plus grand pour l'excès de sel alcalin ; après 24 heures, il y a encore ralentissement pour des excès de 50 et 75 équivalents :

Nombre d'équivalents de MnSO ^{2} .

		1	10	50	75
NaOCO ^{2} combiné p. 0/0 dans la réaction,	immédiate.....	43.80	40.00	4.47	1.23
	après 14 heures.	82.37	82.37	83.42	69.21

Nombre d'équivalents de NaOCO ^{2} .

		1	10	50
NaOCO ^{2} combiné p. 0/0 dans la réaction,	immédiate.....	21.80	1.04	0.00
	après 24 heures.	59.11	43.60	31.70

Quelle que soit l'explication de ces phénomènes, ces simples expériences rendent compte de la production d'oxyde, à partir d'une certaine dilution pour des équivalents égaux ou pour un excès de sel métallique, dans les réactions qui se font à la température ordinaire : *le carbonate métallique est décomposé par le carbonate de soude qui n'est pas encore entré en réaction.* Ce ralentissement explique le fait suivant : si l'on mélange du carbonate de soude avec un grand excès de sulfate de manganèse en solution concentrée, 2 ou 3000 équivalents, il se produit immédiatement un précipité ; si l'on filtre la liqueur, elle passe parfaitement claire, mais se trouble au bout de quelques jours ; filtrée de nouveau elle se trouble encore à la longue.

B) *Influence de la température.* — La réaction est notablement

ralentie à 0°; elle est un peu accélérée à 100°. Cela ne suffit pas toutefois pour expliquer la non-production d'oxyde à 0° avec un grand excès de sel alcalin, et il faut l'attribuer à l'action, très-lente à cette température, du carbonate de soude sur le carbonate métallique. Quant aux phénomènes observés à 100°, ils sont dus au retard inégal apporté à cette température, aux réactions normale et secondaire, qui ont lieu simultanément dans le cas d'équivalents égaux; tandis que, pour un excès de sel métallique, la réaction secondaire est assez ralentie pour que l'action normale seule se produise.

SELS D'ARGENT. — Les expériences faites avec les sels d'argent ont conduit aux mêmes résultats.

II. — PHOSPHATES.

Nous devons rapprocher de ce qui vient d'être dit les observations faites sur les réactions des phosphates. Le phosphate neutre de manganèse se conserve sans altération sous l'eau et dans une solution concentrée de phosphate acide de soude, avec une altération très-légère et très-lente sous le phosphate neutre de soude; il est immédiatement décomposé par le phosphate basique. C'est encore ici, par suite de la tendance du sel alcalin à prendre une nouvelle quantité d'acide, que l'oxyde se forme aux dépens des phosphates métalliques.

III. — BORATES.

Nous n'avons jamais pu reproduire l'expérience par laquelle H. Rose a voulu démontrer la décomposition des borates alcalins par l'eau : 2^{gr} de borate étendus au $\frac{1}{5000}$ avec de l'eau, n'ayant pas de réaction alcaline, n'ont pu ramener au bleu du tournesol légèrement acide, que 0^{gr}001 de soude suffirait pour bleuir. Nous pensons donc que l'eau ne décompose pas les borates alcalins, mais on sait qu'elle détruit facilement les borates métalliques sur lesquels des solutions concentrées de borate et de biborate de soude n'ont qu'une faible action. Aussi, la réaction des borates alcalins et des sels métalliques en solution concentrée donne-t-elle du borate métallique pur avec un excès de sel alcalin, et de l'oxyde presque pur avec un excès de sel métallique. Dans ces réactions, c'est bien à la décomposition du sel métallique par l'eau qu'est due la formation de l'oxyde.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, les causes qui concourent à la production de l'oxyde dans la réaction des carbonates alcalins et des sels métalliques, sont :

1° *L'action des sels alcalins très-fixes sur les sels métalliques du même genre, au contraire peu stables, auxquels ils enlèvent de l'acide pour satisfaire leur alcalinité;*

2° *Le ralentissement de la réaction des corps à faible affinité, sous l'influence de la dilution par des équivalents égaux, ou dans les premiers temps de la réaction surtout par un excès de l'un des sels, ralentissement qui permet à l'action secondaire de se produire.* Ce ralentissement a lieu également dans les réactions des sels à affinités énergiques ; on l'a observé avec le sulfate de soude et le chlorure de baryum, avec le monosulfure de sodium et le sulfate de manganèse.

Il faut donc tenir grand compte du temps nécessaire pour l'accomplissement des réactions dans les diverses opérations de l'analyse chimique, et l'on conçoit que de graves erreurs aient pu être commises dans des déterminations fondées sur des pesées de précipités obtenus dans des solutions même assez concentrées.

Ces premiers résultats peuvent aider à expliquer la formation d'un grand nombre de gisements d'oxydes dans la nature, où les carbonates alcalins ont joué un si grand rôle. Enfin, on comprend que des sels qui, par leur action mutuelle, semblent devoir s'exclure, peuvent coexister dans les eaux minérales, ce qui conduirait à modifier le groupement des éléments que l'analyse y fait découvrir.

Note sur la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur, par M. L. JOULIN.

Une étude sur les doubles décompositions salines nous a conduit à faire quelques recherches sur la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur. Nous présentons aujourd'hui à la Société chimique ces premiers résultats des recherches qui vont être poursuivies ; ils ont été obtenus dans le laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, que nous remercions ici de son bienveillant accueil.

Appareil. — La substance, desséchée aussi bien que possible, a été placée dans un tube de verre de 2^{cm} de diamètre, aux extré-

mités duquel sont soudés à angle droit deux tubes [plus étroits communiquant, l'un avec un manomètre à siphon, l'autre avec la pompe à mercure de M. Alvergnyat, qui permet de faire le vide et de recueillir les gaz; un renflement rempli de chlorure de calcium avait été ménagé entre le manomètre et le tube à décomposition, afin d'absorber les dernières traces d'humidité qui pourraient exister dans la substance. L'espace vide offert aux gaz est de 197^{cc}. La partie du tube qui renfermait le corps plongeait dans un bain d'huile dont la température était rendue constante au moyen d'un régulateur de M. Friedel. Le corps étant placé dans l'appareil, on a fait passer, pendant douze heures, un courant d'acide carbonique sec; puis on a rempli le manomètre et, élevant la température du bain à 80°, on a pratiqué deux exhaustions avant d'observer les tensions, afin d'éliminer tout le gaz que la substance pulvérulente avait pu condenser.

Décomposition du carbonate de manganèse. — Le carbonate de manganèse provenait de la réaction à équivalents égaux du carbonate de soude et du chlorure de manganèse: lavé par décantation un grand nombre de fois, il est parfaitement blanc; essoré dans l'étuve à 60°, exposé un temps suffisant sous la cloche à chaux vive, la quantité d'acide carbonique qu'il renferme, déterminée avec un petit appareil de Rose, correspond aussi exactement que possible à celle d'oxyde rouge que fournit la calcination d'un même poids de carbonate.

Seize grammes du précipité ont été successivement maintenus pendant plusieurs heures aux températures 100°, 150°, 200°, 100°, 100°, 300°; chaque échauffement a été précédé d'un refroidissement plus ou moins long; les expériences ont duré quatre jours. Dans ces conditions, on a observé les phénomènes suivants:

1° Le carbonate de manganèse se décompose d'une manière très-appréciable dès 70°.

2° Jusqu'à 200°, cette décomposition présente les deux caractères du phénomène, auquel M. Deville a donné le nom de *dissociation*, c'est-à-dire qu'à une température donnée, la tension de l'acide carbonique atteint, au bout d'un temps plus ou moins long (1), une valeur (215^{mm} à 150°) qui reste constante, du moins

(1) Nous devons rappeler que dans l'expérience de M. Debray sur le carbonate de chaux, les tensions limites paraissent avoir été obtenues presque

dans les limites de temps où l'on a opéré; et que, pendant la période de refroidissement, la tension du gaz revient peu à peu à sa valeur primitive, par suite de la recombinaison de l'acide carbonique et du protoxyde de manganèse.

3° La tension limite semble décroître avec la température; elle a été un peu plus faible à 200° qu'à 150°, ce qui peut être rapproché des observations de MM. Troost et Hautefeuille sur le sesquichlorure de silicium.

4° De 250° à 300°, la force élastique de l'acide carbonique a augmenté constamment jusqu'à 2 atmosphères; comme le manomètre ne permettait pas d'aller au delà, on suppose que la décomposition complète commençait, et ce qui tendrait à le faire croire, c'est que, pendant la période de refroidissement, la réabsorption a été très-faible, si l'on tient compte de la diminution de force élastique due au refroidissement de la portion du gaz plongé dans le bain. On a reconnu du reste, que le corps, resté blanc ou blanc verdâtre jusqu'à 200°, a bruni à partir de cette température; c'est que le protoxyde de manganèse a décomposé un peu d'acide carbonique pour se transformer en sesquioxyde, comme dans l'expérience de M. Debray sur la décomposition de l'acide carbonique par le protoxyde de fer. En effet, l'analyse des gaz recueillis après un échauffement assez court, a donné :

Acide carbonique.....	95,70.
Oxyde de carbone.....	4,20.
	100,00

l'oxyde de carbone a été dosé directement au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal.

Indépendamment de ces résultats, conformes à ceux obtenus avec d'autres carbonates, et qui montrent surtout la grande facilité de décomposition du carbonate de manganèse, les expériences ont conduit à d'autres observations qui n'avaient pas été faites jusqu'à ce jour et sur lesquelles nous nous arrêterons un instant :

1° Le corps successivement échauffé à 100°, 150°, 200° a été porté de nouveau à 100°, et l'on a trouvé qu'à cette température, la tension limite du gaz (139^{mm}) est moins de la moitié de ce qu'elle était quand on a échauffé le corps pour la première fois à 100°

instantanément; tandis que dans les expériences que nous rapportons, il a souvent fallu chauffer plusieurs heures avant de les atteindre.

(315^{mm}) ; dans un troisième échauffement à 100°, la tension limite de l'acide carbonique est restée la même (145^{mm}) qu'au second échauffement. Aucune exhaustion n'avait été pratiquée dans l'intervalle des trois opérations. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par des changements moléculaires que le recuit, dans les échauffements successifs, aurait fait subir au carbonate de manganèse ; ainsi, ces corps pulvérulents seraient susceptibles d'éprouver une série de modifications pseudo-allotropiques, modifiant quelques-unes de leurs propriétés et notamment la décomposition, et il semble qu'avec des moyens calorimétriques suffisamment précis, on reconnaîtrait que la décomposition du carbonate de manganèse, plus ou moins recuit, exige des quantités de chaleur différentes. Quoi qu'il en soit, constatons qu'un échauffement prolongé amène insensiblement le corps à un état plus stable, qui pourrait, du reste, se détruire à la longue.

2° Avant que le corps ait subi cette sorte de recuit, quand on échauffe successivement à 100°, 150°, 200°, le carbonate préalablement refroidi à la température ordinaire, on observe que, pendant la période d'accroissement de la température du bain, la force élastique du gaz peut atteindre une valeur de plus du double (489^{mm}) de celle à laquelle elle s'arrêtera après un long échauffement (215^{mm}) ; que ce maximum est d'autant plus grand que l'échauffement du bain a été plus rapide, mais que pour un échauffement très-lent, la tension croît d'une manière continue jusqu'à sa valeur limite ; qu'à partir du moment où la température est stationnaire, la force élastique décroît pendant un temps assez long jusqu'à cette limite, que l'on a seule considérée jusqu'ici ; qu'enfin, ces périodes d'exaltation de la force élastique pendant l'accroissement de température, ne se produisent pas quand le corps a été déjà échauffé plusieurs fois. L'explication de ces phénomènes paraît devoir être rapprochée de ce qui a été dit plus haut sur la stabilité plus grande du corps après un long échauffement. Dans l'accroissement rapide de température, les molécules ne pouvant prendre cet état d'équilibre stable vers lequel elles tendraient à une température constante, sont moins aptes à résister à la décomposition, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de gaz décomposé dans un temps donné. Quand la température devient stationnaire, l'état d'équilibre s'établit peu à peu ; mais on conçoit qu'il faille un temps assez

long pour que la combinaison s'opère entre des molécules très-distantes et inégalement échauffées.

3^o Remarquons, enfin, qu'à partir du moment où la période de plus grande stabilité du carbonate est atteinte, la recombinaison pendant le refroidissement peut être telle que la force élastique de l'acide carbonique devienne moindre de ce qu'elle était avant l'échauffement, si toutefois il y a un excès d'oxyde antérieurement produit : Après l'échauffement à 200°, un refroidissement de 3 heures a réduit à 31^{mm} la force élastique qui était de 51^{mm} avant l'échauffement ; et la force élastique de 31^{mm} a été réduite à 21^{mm} dans le refroidissement qui a suivi un échauffement à 100°. Dans toutes ces expériences, on a, bien entendu, tenu compte des variations de la pression barométrique.

Pour terminer ce qui a trait au carbonate de manganèse, nous mentionnerons les résultats d'une expérience préliminaire qui a été faite sur 38^r,5 de matière seulement, dans un appareil analogue à celui décrit, mais pour lequel l'espace vide offert au gaz n'était que de 51^{cc} au lieu 197^{cc}. Dans ces conditions les tensions limites ou maximum de l'acide carbonique ont été inférieures de plus de moitié à ce qu'elles étaient avec les 16 grammes de matière ; ce qui semble indiquer une influence de la surface du corps soumis à la décomposition, comme M. Lemoine l'a admis dans son beau travail sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore (1).

Décomposition du carbonate d'argent. — Les expériences sur la décomposition du carbonate d'argent ont été précédées de l'étude de la décomposition de l'oxyde ; il pouvait, en effet, arriver que les décompositions de l'oxyde et du carbonate fussent simultanées. On a reconnu que jusqu'à 250° la tension de l'oxygène fourni par l'oxyde est très-faible, inférieure à 15^{mm} ; on peut donc étudier jusqu'à 200° la décomposition du carbonate d'argent. La décomposition complète de l'oxyde d'argent, s'est produite entre 250 et 300°.

L'étude de la décomposition du carbonate d'argent entre 100 et 250°, a donné des résultats beaucoup moins nets et sensiblement différents de ceux du carbonate de manganèse. Tandis que dans les expériences préliminaires, où se trouvaient placées dans deux tubes identiques, des quantités équivalentes d'oxyde et de carbonate d'argent, 5 grammes environ, l'oxyde dans une atmosphère

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. xxvi, 1871.

d'acide carbonique à la pression ordinaire, le carbonate dans le vide fait sur l'acide carbonique, on avait vu les colonnes de mercure des manomètres marcher l'une vers l'autre et s'arrêter à la tension de 125^{mm} pour la température de 150° , puis varier de concert aux températures de 200° et 225° , ce qui était caractéristique de la dissociation; quand on a repris ces expériences sur 13 grammes de carbonate d'argent, en les portant successivement à 125° , 175° , 200° , 225° , la recombinaison pendant le refroidissement a été nulle ou assez faible; d'un autre côté, l'exaltation de la force élastique de l'acide carbonique pendant l'accroissement de température du bain ne s'est montrée qu'à 200° ; jusque-là, la tension avait augmenté d'une manière constante, pendant l'échauffement du bain et pour une même température, et s'était arrêtée à une limite notablement inférieure à celle donnée par le carbonate de manganèse dans les mêmes conditions. On peut rapprocher cette différence dans la facilité de décomposition des deux carbonates, du fait que dans la double décomposition, la proportion d'oxyde donnée par un même excès de carbonate alcalin à la température ordinaire, est plus grande pour le manganèse que pour l'argent. La décomposition complète a eu lieu à 225° .

Plomb. — Des expériences faites sur 13 grammes de cérusite (plomb carbonaté naturel), ont montré que la tension de l'acide carbonique provenant de sa décomposition, très-faible (moins de 30^{mm}) à 150° , s'élève à 75^{mm} à 250° , et croît très-rapidement à 300° , température de la décomposition complète à laquelle, en deux heures et demie, elle a atteint 2 atmosphères.

Toutes ces expériences, qui mettent en évidence l'extrême facilité de décomposition des carbonates métalliques, imposent de n'accepter qu'avec la plus grande réserve les résultats des analyses sur lesquelles H. Rose a fondé sa théorie des hydro-carbonates; l'éminent chimiste n'a donné, en effet, aucune indication sur la manière dont il séchait ses précipités. Pour nous, en recommençant certaines analyses de mélanges d'oxyde et de carbonate, nous avons eu constamment la précaution d'essorer seulement les matières dans l'étuve à 50 ou 60° , et d'achever la dessiccation par une longue exposition sous la cloche à chaux vive. Nous pensons que c'est dans ces conditions seulement que l'on peut être assuré qu'il ne s'est pas dégagé d'acide carbonique pendant la dessiccation.

Sur l'acide benzoïque cristallisé retiré du benjoin ;par **M. P. GUICHARD.**

Dans le but d'étudier l'action dissolvante du sulfure de carbone sur certains produits médicamenteux, j'avais mis, le 23 juin 1870, du benjoin en macération dans le sulfure de carbone. Pendant le siège de Paris, ce flacon fut transporté avec mes autres produits dans un grenier et exposé tout l'hiver aux variations atmosphériques. En reprenant mes flacons au retour, je trouvai le benjoin solidifié à la partie supérieure et des cristaux volumineux fixés comme des stalactites sous cette masse de benjoin. Le sulfure de carbone, évaporé presque complètement au bain-marie, a laissé déposer par refroidissement des paillettes nacrées très-brillantes, groupées en étoiles et imprégnées d'une petite quantité de résine. Ces cristaux, ainsi que ceux ci-dessus, sont solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante ; ils se déposent par le refroidissement en paillettes ; chauffés, ils fondent, répandent des fumées blanches excitant à tousser, puis brûlent avec une flamme très-fulgineuse.

Leur solution aqueuse ou alcoolique rougit fortement le papier de tournesol. Chauffés avec de la baryte, ils donnent une forte quantité de benzène.

Les gros cristaux sont très-friables, s'écrasent sous la dent, leur saveur est âcre et très-piquante. Leurs propriétés et leur origine les caractérisent comme étant de l'acide benzoïque.

M. Friedel a bien voulu se charger d'étudier ces cristaux au point de vue cristallographique.

Je m'occupe de poursuivre l'étude de l'action du sulfure de carbone sur les gommes-résines, les résines, les sucres desséchés et autres produits analogues employés en pharmacie. J'ai également l'espérance que je pourrai reproduire à volonté les cristaux ci-dessus.

Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau, et sur le volume moléculaire des solutions ;
par **M. BERTHELOT.**

En poursuivant l'étude de la statistique chimique des dissolutions, j'ai été conduit à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction des hydracides (acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique) et des alcalis (potasse, soude, ammoniaque) sur

l'eau ; cette mesure caractérise la formation thermique des solutions d'hydracides et d'alcalis à divers degrés de concentration. J'exposerai d'abord les résultats numériques, puis les conséquences théoriques qui me paraissent en découler.

I. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

1. J'ai trouvé, dans des expériences faites avec M. Louguinine, qu'un équivalent de gaz chlorhydrique ($\text{HCl} = 36^{\text{gr}},5$) mis en présence de 100 à 400 fois son poids d'eau ($200 \text{ à } 800 \text{ H}^2\text{O}^2$) dégage $+17^{\text{al}},43$. Cette valeur concorde avec celles que M. Favre (17,5) et M. Thomsen (17,31) ont obtenues de leur côté.

2. J'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on étend d'eau les solutions d'acide chlorhydrique diversement concentrées. Chaque nombre est la moyenne de 2 ou 3 déterminations concordantes.

Composition du liquide employé.	Poids de l'acide réel dans 1 kilogr.	Densité.	Quantité d'eau additionnelle (dissolvant).	Chaleur dégagée = Q.
H Cl+ 2,17 H ² O ² (saturé à -12°).	482	»	240H ² O ²	^c +5,31
+ 2,26	473	»	210	+5,15
+ 2,50 (saturé à zéro)..	441	»	260	+4,47
+ 2,745	425	1,215 à 13°	180	+4,39
+ 2,77	422	»	190	+4,35
+ 2,93	409	1,203 à 13°	200	+3,89
+ 3,20	388	1,196 à 13°	200	+3,77
+ 3,45	370	1,190 à 17°	220	+3,61
+ 3,56	362	1,183 à 17°	230	+3,17
+ 3,70	354	»	120	+3,13

Composition du liquide employé.	Poids de l'acide réel dans 1 kilogr.	Densité.	Quantité d'eau additionnelle (dissolvant).	Chaleur dégagée = Q.
H Cl+ 3,99 H ² O ²	337	1,171 à 17°	240H ² O ²	^c +2,865
+ 5,07	286	1,144 à 17°	280	+2,29
+ 6,70	232	1,116 à 17°	160	+1,67
+ 10,54	161	1,082 à $13^{\circ},5$	240	+1,04
+ 14,90	120	1,063 à 14°	160	+0,69
+ 22,31	82	1,042 à $14^{\circ},5$	150	+0,42
+ 48,0	40,6	1,025 à 13°	100	+0,18
+ 50,4	38,6	1,020 à 13°	100	+0,175
+110	18,0	»	110	+0,05

Au delà de ces dilutions, les résultats ne sont plus sensibles au thermomètre.

3. Les chiffres de ce tableau peuvent être exprimés par une

formule très-simple ; $\text{HCl} + n \text{H}^2\text{O}^2$ étant le liquide employé, sa dissolution dans une grande quantité d'eau dégage

$$Q = \frac{11,62}{n}.$$

Cette formule représente une hyperbole équilatère. Le tracé graphique ne s'écarte guère de cette courbe jusque vers 8 à $10\text{H}^2\text{O}^2$; au delà, la courbure change un peu. A partir de $15\text{H}^2\text{O}^2$ surtout, la formule donne des valeurs un peu trop fortes. Traduite en langage ordinaire, elle signifie :

La chaleur dégagée par la dilution est en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie avec l'hydracide.

4. Un volume d'eau dissout à -12° 560 volumes de gaz chlorhydrique; à 0° , 500 volumes environ.

5. Les densités n'ont été mesurées qu'au millième : elles s'accordent en général avec les tables de Ure. On en déduit le volume moléculaire des solutions $\text{HCl} + n\text{H}^2\text{O}^2$, lequel est exprimé assez exactement par la formule

$$V = 18n + \frac{10}{n}.$$

Cette formule signifie que la différence entre le volume de la solution et le volume d'eau qu'elle renferme ($18n$) tend vers une valeur constante, à mesure que la liqueur devient plus étendue : il y a une contraction égale à 3,3, c'est-à-dire voisine de la cinquième partie de la constante, depuis les liqueurs les plus concentrées.

II. — ACIDE BROMHYDRIQUÉ.

1. J'ai trouvé pour la dissolution du gaz :

HBr (desséché par CaBr fondu)(1)	+760H ² O ²	^{cal} +20,05
HBr (desséché par PO ⁵)	+760H ² O ²	+20,05
HBr (desséché par PO ⁵)	+230	+19,90
Moyenne		+20,00

Trois expériences faites avec le gaz saturé à dessein de vapeur d'eau ont fourni :

HBr+465H ² O ²	+20,18
HBr+465H ² O ²	+20,12
HBr+700H ² O ²	+20,19

1) CaCl ne convient pas, étant décomposé par HBr.

valeurs concordantes avec les précédentes, et qui prouvent qu'il n'existe pas d'hydrate d'acide bromhydrique possédant une tension de vapeur notable à la température ordinaire.

En 1869, nous avons trouvé, M. Louguinine et moi, 21,15, chiffre que certaines corrections, négligées à cette époque, ramènent à + 20,7. Toutes ces valeurs sont plus fortes que les chiffres de M. Favre (+19,1) et de M. Thomsen (+19,21); l'écart me paraît dû soit à l'impureté du brome, soit à l'emploi du chlorure de calcium comme agent dessiccateur.

2. Dilution des solutions d'acide bromhydrique,

Composition du liquide.	Poids de l'acide réel dans 1 k.	Densité.	Quantité d'eau additionnelle.	Chaleur dégagée=Q. cal.
HBr+ 2,045H ² O ²	687	1,792 à 15°	225H ² O ²	+5,75
+ 2,061	685	»	130	+5,68
+ 2,090	683	»	130	+5,61
+ 2,22	669	»	225	+6,46
+ 3,46	563	1,600 à 14°	245	+3,15
+ 7,04	390	1,365 à 14°	172	+1,21
+ 9,78	315	1,280 à 13°	22,3	+0,69
+ 9,78	»	»	40,9	+0,94
+ 9,78	»	»	123	+1,02
+ 22,0	171	1,131 à 14°	250	+0,35
+ 32,17	123	1,093 à 13°	33,9	+
+ 65,7	64,2	1,016 à 18°	67	+0,10
+ 133	32,9	1,023 à 18°	134	+0,015
+ 267	16,4	»	268	+0,00

} +0,265

3. La courbe qui exprime graphiquement ces résultats est semblable en général à celle de l'acide chlorhydrique, avec laquelle elle se confond dans une grande partie de son cours, les valeurs numériques étant à peu près les mêmes pour un même nombre d'équivalents d'eau. Cependant les solutions bromhydriques, au maximum de concentration, dégagent un peu plus de chaleur que les solutions chlorhydriques équivalentes, relation analogue à celle des deux gaz. Au contraire, les solutions bromhydriques, à partir de HBr+4 H²O², dégagent moins de chaleur que les solutions chlorhydriques équivalentes, et l'écart se fait sentir jusqu'au moment où les effets de la dilution sur les unes et les autres deviennent assez petits pour ne plus pouvoir être distingués avec certitude. La courbure de la ligne de l'acide bromhydrique commence à s'écarter de l'hyperbole vers 4 à 5 H²O², et la variation en est plus rapide que pour l'acide chlorhydrique.

La formule suivante :

$$Q = \frac{12,06}{n} - 0,20$$

exprime assez exactement les chaleurs dégagées jusque vers $n=40$. Au delà, et surtout depuis $n=60$ et pour les dilutions plus grandes, il convient de supprimer le terme $- 0,20$.

4. Un volume d'eau dissout vers 10° environ 600 volumes de gaz bromhydrique, chiffre qui l'emporte sur les deux autres hydracides ; ce qui est en rapport avec la plus grande chaleur de dissolution du gaz bromhydrique.

5. Les densités trouvées concordent en général avec celles de M. Topsoë (1). Le volume moléculaire de $\text{HBr} + n \text{H}_2\text{O}^2$ répond sensiblement à

$$V = 18n + 25,5 + \frac{7}{n}$$

Depuis les liqueurs les plus concentrées jusqu'aux plus diluées, la contraction est 3,3, c'est-à-dire la septième partie de la constante ; elle est à peu près la même en valeur absolue que pour l'acide chlorhydrique, quoique moindre proportionnellement.

III. — ACIDE IODHYDRIQUE.

1. J'ai trouvé, avec M. Louguinine, que

$\text{HI} + 700\text{H}_2\text{O}^2$ dégage $+19^\circ,57$.

MM. Favre et Silbermann ont donné $+18,9$; M. Thomsen, $+19,21$.

2. Dilution des solutions d'acide iodhydrique.

Composition du liquide.	Poids de l'acide dans 1 kil. gr	Densité.	Quantité d'eau additionnelle.	Chaleur dégagée=Q. c
HI+ 2,95H ₂ O ²	706	»	350H ₂ O ²	+3,98
+ 3,00	700	2,031 à 14°	»	»
+ 3,25	685	1,984	180	+3,74
+ 3,67	657	1,912	180	+3,10
+ 4,35	619	1,808	107	+2,18
+ 8,02	469	1,536	140	+0,95
+ 10,18	411	1,413	21,5	+0,43
+ 10,67	400	1,400	25,4	+0,43
+ 10,67	»	»	300	+0,48
+ 19,5	266	1,256	120	+0,115
+ 35,68	151	»	70	+0,05
+ 106	64gr=1 ^l	»	210	+0,00

(1) *Bulletin*, t. XIV, p. 190.

3. La chaleur dégagée par la dilution des liqueurs concentrées d'acide iodhydrique est à peu près la même que pour les acides bromhydrique et surtout chlorhydrique, relation semblable à celle qui existe entre les chaleurs de dissolution des acides gazeux ; il résulte de là que *les travaux moléculaires accomplis dans les réactions de ces trois hydracides sur un même nombre d'équivalents d'eau sont les mêmes* ; par conséquent, les liqueurs correspondantes possèdent la même constitution. J'y reviendrai.

La formule suivante représente assez bien les expériences :

$$Q = \frac{11,74}{n} - 0,50;$$

du moins jusqu'à $n = 20$. Au delà, $Q = \frac{19,57}{10n}$ suffit.

La courbe empirique est semblable à celle des deux autres hydracides ; mais sa courbure commence à s'écarter de l'hyperbole vers 4 à 5 H^2O^2 . A partir de 7 H^2O^2 , surtout, la courbe HI descend beaucoup plus rapidement que celles de HBr et surtout de HCl vers les très-petites valeurs qui répondent aux solutions étendues. Par exemple :

HCl + 20H ² O ² ,	mis en présence d'un excès d'eau, dégage.....	+0,54
HBr + 20H ² O ² ,	» » »	+0,37
HI + 20H ² O ² ,	» » »	+0,11

4. Un volume d'eau dissout vers 10^o 425 litres environ de gaz iodhydrique.

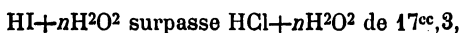
5. Les densités trouvées pour HI offrent un peu moins d'exactitude que pour HCl et HBr, à cause de la présence inévitable de quelques millièmes d'iode libre (dont il a été tenu compte dans le calcul de l'acidité).

La formule

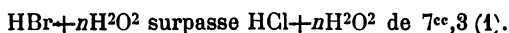
$$V = 18n + 35,5$$

représente assez bien les volumes moléculaires observés. Ici il ne paraît pas se produire de contraction sensible pendant la dilution, pas plus que dans la formation de plusieurs iodures métalliques solides au moyen de leurs éléments.

Entre les volumes moléculaires des solutions étendues des trois hydracides dont la composition est équivalente, il existe une différence à peu près constante :



valeur considérable, car elle est presque égale à la constante (18,2) de la formule qui exprime les volumes moléculaires des solutions chlorhydriques. D'autre part,



Ces différences se retrouvent, avec des valeurs numériques presque identiques, entre les solutions étendues des chlorures, bromures, iodures de potassium, de sodium et d'ammonium. Elles se retrouvent encore entre les sels solides de ces métaux. Par exemple, le volume occupé par KI solide surpasse celui de KCl de $17^{\text{e}}, 3$; le volume de KBr solide surpasse celui de KCl de $7^{\text{e}}, 3$.

On observe à peu près les mêmes différences entre les volumes moléculaires des chlorures, bromures, iodures acides de la chimie organique, tels que les chlorure et iodure acétique (liquides), ainsi que dans beaucoup d'autres cas. Cependant il convient d'ajouter que l'on ne trouve pas les mêmes différences numériques dans la comparaison des volumes moléculaires des sels métalliques (plomb, mercure, argent), non plus que dans celle des composés qui renferment plusieurs équivalents d'un corps halogène; mais le volume d'un composé chloré demeure dans tous les cas inférieur à celui du composé bromé, lequel est surpassé dans tous les cas connus (sous le même état physique) par le volume du composé iodé correspondant.

6. Les différences précédentes jettent quelque jour sur un problème général d'une haute importance, je veux dire *l'état des éléments dans les combinaisons*. En effet, ces différences expriment l'écart entre les volumes moléculaires des éléments (I — Cl et Br — Cl) dans les combinaisons correspondantes; ces volumes ne sont pas identiques, même pour les composés isomorphes.

Au contraire, la différence entre les volumes moléculaires des mêmes éléments libres sous la forme liquide (la seule qui soit connue pour les trois corps) est nulle ou très-petite; car 1 équivalent de chlore (Cl = $35^{\text{gr}}, 5$) occupe 27 centimètres cubes; 1 équivalent de brome occupe 27 centimètres cubes; 1 équivalent d'iode

(1) Le volume moléculaire des solutions d'acide cyanhydrique, à partir du mélange $\text{HCy} + 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^2$, répond à la formule approchée

$$V = 18n + 34,6.$$

Il diffère donc fort peu de celui des solutions iodhydriques.

occupe 31 centimètres cubes à l'état liquide ; 28 centimètres à l'état solide.

En comparant ces nombres aux précédents, on voit que l'union du chlore avec un élément quelconque donne lieu à une contraction plus grande que l'union du brome avec le même élément ; les bromures à leur tour sont plus condensés que les iodures. La plupart des iodures métalliques occupent un volume voisin de celui de leurs éléments, et qui peut même le surpasser, comme notre confrère M. H. Sainte-Claire Deville en a fait la remarque pour l'iodure d'argent ; les iodures de plomb et de mercure sont dans le même cas, et il est probable qu'on arriverait à la même conclusion pour l'acide iodhydrique dans ses dissolutions, si l'on connaissait la densité de l'hydrogène liquide.

En effet, le volume constant 35^{cc},5 trouvé plus haut peut être regardé comme représentant soit le volume de l'hydracide qui subsiste en présence de l'eau, soit un volume plus petit, en admettant, comme il est très-probable, qu'il y a contraction simultanée des deux composants. Or, ce volume surpasse de 4^{cc},5 celui de l'iode liquide, différence qui ne saurait être comblée, d'après toutes les analogies, par le volume de 1 gramme d'hydrogène liquide.

7. Toutes ces circonstances, comme on pouvait s'y attendre, sont en rapport avec les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés, à partir des éléments. En effet, la formation des chlorures dégage plus de chaleur que celle des bromures, laquelle l'emporte à son tour sur celle des iodures. Or, la contraction est d'autant plus grande, comme le montrent les faits rappelés tout à l'heure, que la chaleur dégagée est plus considérable. Il y a plus : d'après ces faits, *la formation des composés qui offrent une différence à peu près constante entre leurs volumes moléculaires répond également à une différence à peu près constante entre les quantités de chaleur dégagées.*

La formation de 1 équivalent de chlorure alcalin dissous, ou même solide, depuis les éléments, dégage à peu près 11 calories de plus que celle du bromure correspondant, et 26 calories de plus que celle de l'iodure. Ces chiffres se retrouvent sensiblement avec la même valeur pour les trois hydracides pris dans un état comparable, tel que l'état gazeux ou bien l'état dissous. Ils se retrouvent encore, comme nous l'avons observé avec M. Lougui-

nine, dans la formation des chlorures, bromures, iodures acides de la chimie organique.

Or, tous ces composés sont précisément ceux qui offrent une différence à peu près constante entre leurs volumes moléculaires : $(I - Cl) = 17,3$, $(Br - Cl) = 7,3$. Il y a plus : le rapport des deux nombres relatifs aux volumes moléculaires $\frac{17,3}{7,3} = 2,4$ est à peu près le même que le rapport des excès thermiques correspondants $\frac{26}{11} = 2,4$; et il ne s'écarte même pas beaucoup du rapport analogue entre les différences des équivalents des trois éléments :

$$\frac{127 - 35,5}{81 - 35,5} = \frac{91,5}{45,5} = 2,0.$$

En d'autres termes, les changements de volume produits par la substitution des éléments dans les composés isomorphes, ou tout au moins analogues, sont à peu près proportionnels aux quantités de chaleur dégagées dans cette substitution, les uns et les autres étant liés avec la différence des poids équivalents.

Ces relations, qu'il faudrait se garder d'étendre à des éléments dissemblables, paraissent indiquer que la formation par les éléments des chlorures, bromures et iodures isomorphes, ou correspondants, comparés deux à deux sous un même état physique, par exemple, sous la forme solide (sels alcalins), sous la forme liquide (chlorure acétique et analogues), sous la forme dissoute (sels alcalins ou hydracides, à des concentrations pareilles), enfin sous la forme gazeuse (hydracides), donne lieu à des travaux moléculaires semblables.

Sur l'acide rosolique, par M. M. PRUD'HOMME.

Le procédé généralement employé pour fabriquer l'acide rosolique (coralline du commerce), consiste à chauffer, pendant cinq à six heures, vers 140-150°, un mélange de 1 partie d'acide oxalique, 1 $\frac{1}{2}$ partie de phénol et 2 parties d'acide sulfurique. Dans un travail publié dans le *Journal für praktische Chemie* (avril 1872) (1), M. H. Fresenius attribue la formation de l'acide rosolique à l'action de l'oxyde de carbone naissant sur l'acide sulfophénique. Je crois que la présence d'un acide conjugué du phénol n'est nullement nécessaire et que l'acide sulfurique n'intervient

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 426.

que comme déshydratant. En effet, 1° en remplaçant *l'acide sulfurique par les acides borique, arsénieux et arsénique*, il y a formation d'acide rosolique.

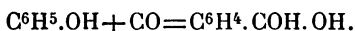
Les deux premiers acides, chauffés seuls avec l'acide phénique, ne donnent pas traces de matière colorante. L'acide arsénique, avec le phénol seul, donne une matière colorante que M. Fol a appelée *acide xanthique*, mais qui ne saurait être confondue avec l'acide rosolique.

2° En chauffant de *l'acide phénique avec de l'acide oxalique sublimé*, c'est-à-dire ne renfermant plus d'eau de cristallisation, il y a production d'acide rosolique.

L'acide oxalique ordinaire, chauffé plusieurs heures avec l'acide phénique, ne donne point d'acide rosolique. Si pourtant on surchauffe certains points de la fiole où se fait la réaction, il se produit en ces points des traces de matière colorante : on rentre alors dans le cas de l'acide oxalique sublimé. Pour me mettre à l'abri de cette cause d'erreur et éviter l'appauvrissement du mélange en eau, j'ai fait toutes ces expériences en me servant d'un appareil à reflux.

Il me semble résulter de ces expériences que la formation de l'acide rosolique serait due simplement à *l'action directe de l'oxyde de carbone naissant sur l'acide phénique*. M. Fresenius a constaté, en effet, par des expériences directes, que l'acide carbonique de l'acide oxalique n'intervient en rien dans la réaction. Si la présence de l'acide sulfurique est inutile, on conçoit que M. Fresenius ait obtenu le même rendement en matière colorante avec les deux acides sulfophéniques isomériques.

Enfin, M. Kolbe a émis sur la constitution de l'acide rosolique l'hypothèse qu'il pourrait être du phénol formylique, d'après l'équation :



Les nombres correspondant à cette formule concordent avec ceux que M. Fresenius a obtenus dans l'analyse de l'acide rosolique pur et cristallisé. L'hypothèse elle-même concorde avec le résultat de mes expériences.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques combinaisons phosphorées de zinc et de cadmium ;
par **M. B. RENAULT** (1).

L'auteur a fait connaître, il y a quelques années (2), les phosphures de zinc suivants : un phosphure compacte ou cristallisé Zn^3Ph^2 (notation atomique) ; un phosphure cristallisé Zn^2Ph^2 ; un phosphure jaune pulvérulent Zn^3Ph^2 , et un phosphure en aiguilles déliées, dont la couleur variait du jaune pâle au rouge vermillon.

Si l'on dirige des vapeurs de phosphore sur du zinc, sur son oxyde ou son carbonate chauffés au rouge sombre, il y a incandescence. Après le refroidissement, on obtient un mélange du phosphure Zn^3Ph^2 à aspect métallique et d'aiguilles déliées, quelquefois transparentes, brunes, jaunes ou rouge vermillon. Ces dernières deviennent toutes rouges lorsqu'on les chauffe. A une température plus élevée, elles perdent du phosphore et se transforment en Zn^3Ph^2 . Elles ne sont dissoutes que lentement par les acides chlorhydrique et sulfurique ; l'acide azotique les attaque vivement. Mélangées avec des corps oxydants, elles détonent par le choc. Purifiées par des lavages à l'acide chlorhydrique étendu, elles ont pour composition Zn Ph^2 .

Phosphures de cadmium. — Ils se forment comme ceux de zinc, mais la vapeur de phosphore réagit sans incandescence sur l'oxyde de cadmium. Le phosphure Cd^3Ph^2 ressemble au phosphure correspondant de zinc. Il se dissout dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Mélangé à des corps oxydants, il détone par le choc. Il décompose le sulfure de plomb avec formation de plomb métallique, de sulfure de cadmium et de phosphore.

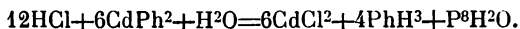
Le phosphure CdPh^2 est en houppes soyeuses, d'un rouge carmin, quelquefois en lamelles bleu indigo, mais le plus souvent en petits cristaux translucides d'un rouge rubis, disséminés dans la masse du phosphure précédent. On peut le préparer en chauffant

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 283.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. IX, p. 163.

un mélange de phosphate d'ammoniaque, de mercure ou de bioxyde d'étain, avec du carbonate de cadmium et du charbon. On le débarrasse du phosphore Cd^3Ph^2 en dissolvant celui-ci dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le phosphore de cadmium, réduit en poudre fine, est rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, avec dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable. La liqueur filtrée tient en dissolution de l'acide hypophosphoreux et en suspension un corps amorphe d'un beau jaune, qui paraît avoir pour composition $\text{Ph}^6\text{H}^2\text{O}$. Il se formerait d'après l'équation



Il se rapproche du composé récemment décrit par M. Gautier ; cependant il présente certains caractères qui, dit l'auteur, pourraient faire douter de leur identité (1).

Il est insoluble dans tous les dissolvants du phosphore ordinaire et possède une odeur alliagée. Chauffé, il dégage de l'hydrogène phosphoré, à partir de 80° , mais surtout à 175° ; à 200° il devient rouge brique ; à 280° il abandonne un peu de phosphore à la distillation. Il se combine avec incandescence au soufre chauffé. La potasse faible le dissout à froid avec dégagement d'hydrogène phosphoré. Il détone avec les corps oxydants et s'enflamme au contact de l'acide azotique fumant.

Sur la détermination du point d'ébullition de l'acide sulfureux liquéfié ; par M. Isid. PIERRE (1).

Cette détermination a été faite en versant dans un tube de verre mince, de 2,5 à 3 centimètres de diamètre, une certaine quantité d'acide sulfureux refroidi. A ce tube, suspendu dans l'air, est adapté un bouchon portant un thermomètre et un tube en verre mince destiné à livrer passage aux vapeurs. La température ambiante étant supérieure à celle du point d'ébullition de l'acide sulfureux,

(1) Si le corps de l'auteur possède réellement la composition indiquée, il ne saurait être identique à celui de M. Gautier (*Bull. soc. chim.*, t. xix, p. 49), qui renferme $\text{P}^6\text{H}^2\text{O}^2$ ou P^4OH ; cette formule, qui est exprimée dans la notation atomique, est semblable à celle du corps de l'auteur, exprimée en équivalents. Le composé de M. Gautier renferme 87,94 0/0 de phosphore ; celui de l'auteur en renferme 93,27 0/0.

(Rédaction.)

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 214.

celui-ci entre en ébullition, mais la température s'abaissant par la vaporisation, l'ébullition se ralentit pour reprendre de nouveau un instant après. Il se produit ainsi une série de ralentissements et de reprises pendant lesquels les écarts de température atteignent rarement $0^{\circ},2$. Cette limite est encore plus resserrée si l'on évite le dépôt d'humidité sur le tube. L'auteur a observé ainsi que le point d'ébullition de l'acide sulfureux diffère très-peu de -8° .

Sur les réactions de l'ozone; par M. BINZ (1).

Ce mémoire, qui ne contient guère de faits nouveaux, est une discussion des expériences de Schoenbein et autres; comme il n'est pas susceptible d'extrait, nous y renvoyons le lecteur.

Sur les sels céroso-cériques et sur le poids atomique des métaux de la cérite; par M. RAMMELSBURG (2).

M. Mendelejeff a proposé d'admettre pour le poids atomique du cérium le nombre 138 ($= \frac{3}{2} \cdot 92$). L'oxyde céreux devient alors Ce^2O^3 et l'oxyde cérosocérique CeO^2 . Il a admis en outre que les oxydes de didyme et de lanthane ont pour formule : Di^2O^3 et LaO^2 . L'auteur, après avoir discuté les formules d'un certain nombre de sels cérosocériques et de sels céreux et cérosocériques doubles, conclut que les formules proposées par M. Mendelejeff ne sont pas admissibles.

Sur la sensibilité des combinaisons haloïdiques de l'argent à la lumière; par M. H. VOGEL (3).

Voici les conclusions des expériences de l'auteur.

La sensibilité photographique des chlorure, bromure et iodure d'argent ne dépend pas seulement de l'intensité de la lumière et de la nature des radiations, mais aussi de l'agent révélateur. Pour des agents révélateurs acides et pour la lumière blanche, on a l'échelle de sensibilité :

Iodure d'argent > bromure d'argent > chlorure d'argent
(> signifie plus sensible). Pour des agents alcalins, au contraire :
Bromure d'argent > chlorure d'argent > iodure d'argent.

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. iv, p. 72.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 84. — 1873, n° 3.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 88. — 1873, n° 3.

Cette gradation reste la même si l'on emploie la lumière colorée (c'est-à-dire privée de violet et d'indigo).

Avec les agents révélateurs acides et avec l'emploi de collodion sec, l'échelle est :

Iodure d'argent > bromure d'argent > chlorure d'argent.

Il suit de là que l'emploi des révélateurs alcalins est inutile pour le développement de l'image produite avec l'iodure d'argent sur collodion sec.

La combinaison la plus sensible sur collodion humide, avec un révélateur acide, est le mélange $5\text{AgI} + \text{AgBr}$. Pour le collodion sec, il vaut mieux employer un mélange plus riche en bromure.

Le mode de préparation ne paraît pas influencer notablement sur la sensibilité des combinaisons haloïdiques de l'argent.

Sur la constitution de l'acide periodique ; par M. A BASAROW(1).

L'auteur combat, en partie, les conclusions auxquelles est arrivé M. Thomsen sur ce sujet. M. Thomsen double la formule IO^6H^5 , et, dans le développement de sa formule $\text{I}^2\text{O}^9\text{H}^4, 3\text{H}^2\text{O}$, il admet que l'oxygène est tétratmique. L'auteur ne voit pas la nécessité de cette interprétation.

On peut envisager l'acide periodique comme une combinaison de l'iode heptatomique avec 1 atome d'oxygène et 5 groupes d'hydroxyde, dont deux seulement sont à fonction acide et les trois autres à fonction alcoolique. L'acide periodique est donc bibasique et pentatomique ; on peut l'écrire $(\text{OH})^3\text{IO}(\text{OH})^2$. Les sels normaux renferment donc K^2, Ag^2 , etc., et c'est leur formation qui donne naissance au plus grand développement de chaleur. Les trois autres atomes d'hydrogène peuvent également être remplacés par un métal. Mais ces sels, formés sans grand dégagement de chaleur, rappellent ceux de certains acides organiques dont l'atomicité est supérieure à la basicité.

L'acide periodique ne paraît pas former de sels acides. Lorsqu'on traite un sel normal ou un sel basique par un excès d'acide, il y a élévation de température, élimination d'eau et formation d'un sel correspondant à un acide $\text{IO}^3(\text{OH})$ qu'on peut appeler *acide méta-periodique*. L'action de la chaleur sur les periodates normaux produit une décomposition analogue. Le sel d'argent, p. ex. : $(\text{OH})^3\text{IO}(\text{AgO})^2$, perd de l'eau et donne le sel d'un acide $\text{I}^2\text{O}^5(\text{OH})^4$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 92. — 1873, n° 3.

ou *acide pyroperiodique*. Ces acides présentent entre eux les mêmes relations que les acides phosphoriques.

M. LOTHAR MEYER critique également les conclusions de M. J. Thomsen, surtout en ce qui a trait à l'atOMICITÉ de l'oxygène. Il rattache à cette critique des considérations très-importantes et que nous regrettons de ne pouvoir résumer, sur la constitution des combinaisons inorganiques, sur l'atOMICITÉ des éléments et sur leur classification. Sa note a pour titre : *Systématique des combinaisons inorganiques* (1).

CHIMIE ORGANIQUE.

Essais de synthèse de l'acide éthylméthylacétique et de l'éther subérique ; par M. C. HELL (2).

Dans un travail publié par MM. Erlenmeyer et Hell, ces savants ont exprimé l'idée que l'acide valérianique actif est de l'acide méthyléthylacétique. Pour justifier cette manière de voir l'auteur a tenté la synthèse de cet acide en remplaçant par de l'éthyle ou du méthyle le corps halogène d'un dérivé haloïde de l'acide α propionique ou de l'acide butyrique. Il est parti pour cela de l'*éther bromobutyrique*. Cet éther bout à 171-172° (non corrigé) sous une pression de 748^{mm} (les autres auteurs ont trouvé 175-185°). Cet éther, mélangé avec son équivalent d'iodure de méthyle, fut chauffé à 120° avec de l'argent divisé, mais il ne se produisit pas d'éther valérianique. L'*éther iodo-butyrique* pouvait donner de meilleurs résultats. On l'obtient par une ébullition prolongée de l'éther bromé avec de l'alcool et de l'iodure de potassium. C'est un liquide jaunâtre, très-réfringent, bouillant à 190-192°, en éprouvant une décomposition partielle. Chauffé avec de l'iodure de méthyle et de l'argent, au bain-marie, il est entièrement attaqué sans que l'iodure de méthyle soit décomposé ; il n'y a aucune pression dans les tubes. L'auteur espère être plus heureux en partant de l'éther chlorobutyrique.

Les produits des réactions précédentes, soumis à la distillation fractionnée, fournirent une très-petite portion au-dessous de 200°, ces portions ne renfermaient pas d'éther valérianique, mais seulement de l'éther butyrique. La majeure partie du produit passait de 230 à 240° et, après rectification, de 233 à 235°. L'analyse a montré que ce produit est du *subérate d'éthyle*.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 101. — 1873, n° 3.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 28. — 1873, n° 1.

Cet éther subérique est un liquide oléagineux, à odeur faiblement éthérée, insoluble dans l'eau, de 0,991 de densité à 15°. L'auteur n'a pas encore pu établir si l'acide subérique de cet éther est identique ou isomérique avec celui qui résulte de l'oxydation des corps gras ou de liège.

Sur la composition du suint ; par M. Ern. SCHULZE (1).

L'auteur a montré, ainsi que M. F. Hartmann, que le suint renferme de la cholestérine, mais non de la glycérine (ce qui avait déjà été constaté par M. Chevreul). Pour séparer la cholestérine, l'auteur chauffe le suint à 100° avec de la potasse alcoolique, évapore l'alcool, ajoute de l'eau au résidu et agite avec de l'éther. La solution aqueuse restante renferme des savons à base de potasse. L'évaporation de la solution éthérée laisse un résidu formé de lamelles cristallines blanches (cholestérine), mélangées de flocons amorphes.

L'alcool bouillant partage le suint en deux parties : l'une soluble (10 à 15 %), l'autre presque insoluble. La première est principalement formée de cholestérine, qui évidemment existe dans cette portion en grande partie à l'état libre, ses éthers étant très-peu solubles dans l'alcool (Berthelot).

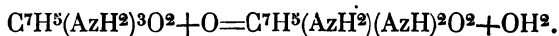
La portion insoluble dans l'alcool, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit des combinaisons potassiques des acides gras, mais point de cholestérine pure. La majeure partie de la substance restée dissoute se sépare par l'évaporation en masse floconneuse ou gélatineuse, parsemée de petits cristaux ayant l'apparence de la cholestérine, que l'auteur n'a pu en séparer que de la manière suivante : La substance fut chauffée avec 4 fois son poids d'acide benzoïque vers 200° pendant 12 heures ; on obtint ainsi un éther benzoïque insoluble dans l'alcool bouillant et formant une poudre cristalline brunâtre. La solution éthérée de ce produit abandonne par l'évaporation deux espèces de cristaux, les uns formant de petites tables rectangulaires, les autres de fines aiguilles blanches, faciles à séparer par lévigation. Les cristaux tabulaires constituent du benzoate de cholestérine ; cette cholestérine était évidemment contenue dans le suint à l'état d'éther.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1075. — 1872, n° 20.

Les autres cristaux fournissent, par l'action de la potasse, de l'acide benzoïque et un alcool nouveau, cristallisable en aiguilles dans l'éther ou dans l'acétone. Ils sont exempts de cholestérine. L'auteur poursuit ses recherches sur cet alcool.

Sur les dérivés amidés de l'orcine; par M. J. STENHOUSE (1).

Amido-diimidorcine $C^7H^5(AzH^2)(AzH)^2O^2$. Cette base se forme par l'oxydation de la triamidorcine. Pour la préparer il suffit de réduire la trinitrorcine additionnée de 4 à 5 % d'eau par de l'amalgame de sodium à 3 % et de laisser la solution s'oxyder à l'air. Cette oxydation, qu'on favorise par une vive agitation, donne à la solution une belle couleur bleue :



Lorsque la coloration bleue est développée, ce qui arrive rapidement, il faut arrêter l'action de l'air et neutraliser la solution par un léger excès d'acide : le sel correspondant d'amido-diimidorcine se précipite. On peut aussi neutraliser immédiatement par un acide la solution incolore et la rendre de nouveau alcaline par de l'ammoniaque. Par l'agitation à l'air, la solution se remplit en quelques minutes d'aiguilles vertes d'amido-diimidorcine. En opérant ainsi, on ne risque pas que l'oxydation aille trop loin, ce qui arrive facilement par la première méthode.

La trinitrorcine est aussi réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique. On mélange la trinitrorcine avec 4 p. d'étain grenailé, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et l'on chauffe jusqu'à ce que la réaction commence ; quand celle-ci est à peu près terminée, on chauffe de nouveau pour faire bouillir, puis l'on précipite l'étain par H^2S . La solution devient pourpre par le repos et laisse déposer des prismes fortement colorés de chlorhydrate d'amido-diimidorcine.

L'amido-diimidorcine cristallise en petites aiguilles vertes, à reflets métalliques. Elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque étendue. L'ammoniaque concentrée en dissout un peu, avec une coloration bleu clair ; la soude la dissout avec une coloration bleu foncé. Cette solution se décolore par l'ébullition, en dégageant de l'ammoniaque. Chauffée seule, la base dégage de l'ammonia-

(1) *Chemical News*, t. xxvii, p. 49.

que et laisse finalement un résidu charbonneux difficile à brûler. Traitée par l'amalgame de sodium, elle régénère la triamidorcine. Séchée à 100°, l'amido-diimidorcine retient H^2O ; séchée dans le vide, elle renferme probablement $2H^2O$.

Triamidorcine. La solution incolore obtenue en réduisant la trinitrorcine par l'étain et l'acide chlorhydrique contient le chlorhydrate de triamidorcine; ce sel se décompose par la concentration à 100° en donnant beaucoup de sel ammoniac; mais on l'obtient en longues aiguilles très-déliquescentes par l'évaporation dans le vide.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers de l'amido-diimidorcine en suspension dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il se dépose une poudre cristalline incolore. Ces cristaux s'oxydent rapidement à l'air; ils sont solubles dans les acides.

Chlorhydrate d'amido-diimidorcine $C^6(CH^3)(AzH^2)(AzH)^2HCl$. Obtenu par l'addition d'acide chlorhydrique à la solution sodique de la base, il forme des aiguilles soyeuses d'un rouge brun. Un excès d'acide chlorhydrique ajouté à sa solution chlorhydrique ou acétique le précipite en aiguilles mélangées de lames rhomboïdales, pourpres par réflexion et d'un vert olive par transparence. Enfin, il forme des prismes volumineux par l'oxydation lente du chlorhydrate de triamidorcine. Ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'altère. La solution dans l'acide chlorhydrique concentré est pourpre; elle s'altère par l'ébullition en devenant vert sale.

Sulfate. Lames brillantes, pourpres par réflexion. Il ressemble au chlorhydrate par ses propriétés, mais est beaucoup moins soluble dans l'eau. Il renferme :



Azotate. Il s'obtient par l'addition d'acide azotique à la solution de l'acétate et lavage du précipité à l'alcool. Il est beaucoup plus soluble que le sulfate. L'acide azotique bouillant le décompose en donnant de l'acide oxalique et une substance amorphe jaune.

Acétate. L'amido-diimidorcine se dissout facilement dans l'acide acétique. Par l'évaporation à une basse température, l'acétate cristallise en lames mal définies de couleur pourpre. Il est soluble dans l'eau froide.

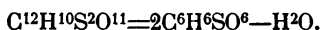
Oxalate. Lamelles très-peu solubles.

Picrate. Lamelles ou aiguilles vertes peu solubles dans l'eau insolubles dans l'alcool.

**Sur un tannin sulfuré dérivé de la phloroglucine;
par M. H. SCHIFF (1).**

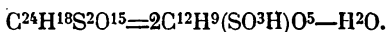
L'acide sulfurique fumant transforme la phloroglucine en un acide sulfoconjugué cristallisable. Cet acide forme avec les alcalis et les terres alcalines des sels solubles. Le chlorure ferrique et la baryte le colorent en violet; en général il se comporte comme l'acide gallolsulfureux. Le sel potassique cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles aplaties. L'action de l'oxychlorure de phosphore montre que l'acide sulfophloroglucique est isomérique avec l'acide gallolsulfureux $C^6H^2 \left\{ \begin{smallmatrix} SO^3H. \\ (OH)^3 \end{smallmatrix} \right.$ Il se dégage de l'acide chlorhydrique et, outre l'acide métaphosphorique, il se produit un anhydride amorphe qu'on débarrasse de l'excès d'oxychlorure par la chaleur et par un lavage à l'éther anhydre. Après l'avoir lavé à l'eau glacée, on le fait digérer avec de l'eau à 50° ou 60°. La majeure partie se dissout, et il reste une petite quantité d'un résidu pulvérulent jaune.

La solution ainsi obtenue se comporte comme l'acide tannique à l'égard de la gélatine, de l'iodure d'amidon, etc. L'acide chlorhydrique précipite ce tannin sulfuré de sa solution; après plusieurs précipitations, les premières portions du précipité ont donné à l'analyse les nombres exigés par la formule



L'ébullition avec les acides étendus régénère l'acide sulfophloroglucique.

Les dernières portions précipitées par l'acide chlorhydrique renferment plus de carbone et moins de soufre et correspondent à un dérivé du phloroglucide (anhydride d'une molécule double de phlorogucine). Les analyses de ce produit s'accordent assez bien avec la formule



Ce second corps sulfuré se comporte comme un tannin, sauf qu'il ne décolore pas l'iodure d'amidon.

Le produit insoluble jaune, obtenu par la dissolution du tannin sulfophloroglucique brut, présente une composition se rapprochant plus ou moins de la formule d'un anhydride de ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 26. — 1873, n° 1.

tannin $C^{12}H^8S^2O^{10}$. L'ébullition prolongée avec l'eau produit en effet du tannin sulfophloroglucique précipitable par l'acide chlorhydrique.

Sur une combinaison d'azobenzide et de benzine,
par M. G. A. SCHMIDT (1).

Par le refroidissement d'une solution saturée d'azobenzide dans la benzine bouillante, ou par l'évaporation d'une solution froide, il se dépose des prismes clinorhombiques volumineux, transparents, ressemblant beaucoup à l'azobenzide pure. Ces cristaux s'effleurissent rapidement à l'air, deviennent opaques et d'un jaune orange pâle, tout en conservant leur forme primitive; seulement, ils se réduisent alors très-facilement en petites lamelles brillantes. Cette efflorescence est due à la perte de la benzine. La composition des cristaux est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}Az^2 \cdot C^6H_6$.

Chauffés en tubes fermés, ils fondent à 38° en un liquide rouge qui se solidifie lentement. L'azobenzide ne se combine pas au toluène.

L'azobenzide absorbe facilement la vapeur de benzine en donnant d'abord la combinaison précédente et en tombant ensuite en déliquescence. 0^{gr}5 d'azobenzide peuvent ainsi absorber environ 4^{gr} de benzine.

Recherches sur l'azobenzide et ses produits d'addition ;
par M. A. WERIGO (2).

Une des propriétés les plus caractéristiques de l'azobenzide est de donner des produits d'addition. Elle s'unit au brome et le produit cristallise dans la benzine en grandes aiguilles jaunes, solubles dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. Ce produit fond à 205° et se sublime sans décomposition. La question de savoir si ce composé est un produit d'addition ou de substitution ne peut être résolue par l'analyse, et l'on est obligé de s'appuyer sur les analogies.

L'azoxybenzide peut être regardée comme un produit d'addition de l'azobenzide ; il en est de même de l'hydrazobenzide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 1106. — 1872, n° 20.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 189. — 1873.

Quant à la stabilité, le produit bromé se rapproche beaucoup de l'azobenzide elle-même; il distille sans altération et retient son brome avec une grande énergie. Il paraît donc constituer un produit de substitution; s'il en est ainsi, celui-ci doit fournir des produits d'addition bromés. C'est, en effet, ce qui a lieu, car, en le soumettant à l'action de l'acide nitrique fumant, on obtient entre autres produits une substance cristalline peu soluble dans l'alcool et qui n'est plus attaquée par l'acide nitrique. Elle fond à 174° et a pour composition $C^{12}H^5Br^2(AzO^2)^3Az^2O$.

La dibromazobenzide, traitée en solution alcoolique par le sulfhydrate d'ammoniaque, fournit, après addition d'eau, de fines aiguilles soyeuses solubles dans l'alcool et dans l'éther et qui constituent l'*hydrobromazobenzide* $C^{12}H^{10}Br^2Az^2$. Celle-ci régénère la dibromazobenzide par l'action de l'acide azoteux. L'hydrobromazobenzide rougit à 130° et fond en un liquide rouge; à 160°, elle se décompose en donnant du chlorhydrate d'aniline et le dérivé bromé primitif.

Lorsqu'on continue à faire agir l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré sur l'hydrobromazobenzide en solution alcoolique, celle-ci devient jaune, et il se sépare par le repos des prismes transparents blancs, puis des cristaux jaunes, gros et courts. Les premiers deviennent peu à peu opaques; les seconds, moins solubles dans l'alcool, fondent à 130°. Les uns et les autres présentent la composition de l'hydrobromazobenzide. Ces modifications s'obtiennent aussi par l'évaporation de la solution alcoolique de ce corps.

Enfin, l'auteur a obtenu une fois l'hydrobromazobenzide en lamelles jaunes. Toutes ces modifications fondent à 130° et se comportent de la même manière avec l'acide nitreux. Ce ne sont que des modifications cristallines, et l'hydrobromazobenzide paraît être trimorphe.

La dibromazobenzide se dissout dans l'acide sulfurique fumant. La solution saturée laisse déposer par le repos des prismes d'un rouge cerise, devenant jaunes à l'air. Si l'on chauffe la solution sulfurique, l'eau y produit un précipité entièrement soluble à chaud. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes d'acide dibromazobenzolsulfureux $C^{12}H^8Br^2Az^2SO^3+3H^2O$, correspondant à l'acide azobenzolsulfureux de Griess. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution concentrée bouillante devient gélatineuse par le refroidissement, et il s'y

forme des cristaux par un repos prolongé. Ceux-ci présentent trois formes différentes sous le microscope : des aiguilles jaunâtres, de larges lamelles jaunes et des cristaux aciculaires rougeâtres ; mais tous ces cristaux ont la même composition.

Le sel de potassium est moins soluble que l'acide libre, auquel il ressemble. Le sel d'argent forme un précipité amorphe jaune. Ici encore, la dibromazobenzide se comporte comme un dérivé de substitution de l'azobenzide.

La bromonitrobenzine se comporte comme la chloronitrobenzine sous l'influence de l'amalgame de sodium : il se forme de la *dibromazoxybenzide*, qui se sépare en lamelles jaunes, fusibles à 175°, solubles à l'ébullition dans l'alcool et dans la benzine.

La bromonitrobenzine donne de la dibromazobenzide par l'action de la potasse alcoolique, de même que la nitrobenzine donne de l'azobenzide.

Dans la préparation de la dibromazobenzide par le brome et l'azobenzide, l'auteur a remarqué la formation d'un autre produit, la *tétabromazobenzide* $C^{12}H^6Br^4Az^2$, peu soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone, fusible à 320° en commençant à se décomposer et fournissant un dérivé nitré cristallisable et explosif.

Le brome ne donnant pas directement de produit d'addition avec l'azobenzide, l'auteur a cherché à en obtenir par l'action de l'acide bromhydrique sur l'azoxybenzide. Il ne s'établit une réaction que vers 250° en tubes scellés, et le produit est du bromhydrate de dibromaniline. L'acide iodhydrique donne de l'iodhydrate de benzidine. Le perchlorure de phosphore la ramène à l'état d'azobenzide.

Le perbromure de phosphore n'agit pas à froid ; à chaud, la réaction est très-vive : il se forme un produit résineux d'où l'éther enlève un produit cristallin. Pour modérer la réaction, l'auteur a ajouté le PBr^5 à la solution étherée d'azobenzide ; il se sépare une couche huileuse, et, si l'on chauffe, on obtient, avec un dégagement d'acide bromhydrique, un dépôt de cristaux jaunes. Ceux-ci sont très-altérables ; l'auteur les a purifiés en les lavant rapidement au sulfure de carbone. Ils ont pour composition $C^{12}H^{11}Br^3Az^2$. Chauffés doucement, ils laissent un résidu d'azobenzide. Abandonnés sur l'acide sulfurique, ils donnent naissance à des cristaux rouges dont la formation est activée par les rayons

solaires ou par une température de 40° ; ces cristaux rouges se transforment eux-mêmes peu à peu en azobenzide.

Le nitrate d'argent, l'oxyde d'argent, le peroxyde de baryum enlèvent tout le brome à la solution alcoolique des cristaux jaunes, en donnant de l'azobenzide pure ; on en peut conclure qu'ils constituent un produit d'addition ayant fixé HBr (produit sans doute par une réaction secondaire) et Br², le brome ayant remplacé l'oxygène de l'azoxybenzide. L'azobenzide elle-même donne le même produit. On ne peut remplacer PBr⁵ par PBr³, ce dernier est sans action.

L'acide bromhydrique sec colore la solution sulfocarbonique d'azobenzide en rouge et en sépare une masse cristalline rouge très-altérable, qu'il faut laver au sulfure de carbone ou au chloroforme saturés de HBr, le sulfure de carbone seul le décomposant. Ce produit perd HBr à l'air et laisse de l'azobenzide. L'eau, l'alcool, l'éther le décomposent de même. Sa composition paraît être $2C^{12}H^{10}Az^2 \cdot 3HBr$.

L'acide chlorhydrique sec donne de même une masse cristalline jaune encore moins stable, $2C^{12}H^{10}Az^2 \cdot 3HCl$.

Le produit bromhydrique, dissous dans le chloroforme et additionné de brome, donne des cristaux jaunes qui ne sont autres que le composé $C^{12}H^{11}Br^3Az^2$ produit par l'action de PBr⁵ sur l'azoxybenzide.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution sulfocarbonique d'azobenzide, puis de la benzine, on obtient un précipité cristallin jaune qui augmente à la lumière directe du soleil. C'est encore un produit d'addition de HBr et de brome, très-altérable, qu'il faut laver au sulfure de carbone additionné de brome. Sa composition est la même que celle du précédent, mais l'auteur le regarde comme isomérique.

Lorsqu'on ajoute un excès de brome à une solution chloroformique d'azobenzide, il se sépare bientôt de grands prismes transparents rouges, très-altérables. Exposés à l'air, ils deviennent opaques et jaunes, en perdant du brome et en laissant finalement de l'azobenzide ; aussi son analyse est-elle très-difficile. Cependant ils peuvent se conserver dans une atmosphère de vapeur de brome, et l'on peut ainsi les débarrasser du chloroforme qui les baigne sans perdre de brome. Leur composition est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}Az^2 \cdot Br^6$; ils constituent donc un produit d'addition hexabromé.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur l'emploi de la chaux pour adoucir les eaux,
par **M. J. STINGL** (1).

La chaux précipite, comme on sait, les carbonates alcalino-terreux tenus en dissolution dans les eaux. Mais pour qu'on puisse l'employer avec avantage pour adoucir ces eaux, il faut éviter d'en ajouter un excès, et, pour cela, calculer exactement ce qu'il faut en ajouter, soit par une analyse exacte de l'eau, soit par un essai préalable.

Un excès de chaux ajouté à l'eau d'alimentation des chaudières est très-nuisible, car il détermine la formation d'incrustations très-dures ; l'auteur donne la composition d'une semblable incrustation qui renfermait 54,5 % de chaux libre.

L'auteur détermine la quantité nécessaire de chaux en titrant l'eau à adoucir par une solution de chaux titrée elle-même par l'acide nitrique. On ajoute celle-ci goutte à goutte à 100^{cc} d'eau, à l'aide d'une burette graduée. Les premières portions ne produisent pas de précipité, mais celui-ci apparaît bientôt par une nouvelle addition. Quand le carbonate de magnésie se dépose à l'état floconneux, c'est un signe qu'il y a déjà trop de chaux ; il faut donc ajouter la chaux aussi longtemps que le trouble augmente, et s'arrêter quand le précipité commence à se déposer. Sachant la quantité de chaux nécessaire pour 100^{cc} d'eau, il est facile de calculer celle qui sera nécessaire pour 1 mètre cube, par exemple. On prépare l'eau de chaux à employer avec l'eau elle-même, et on titre la chaux dissoute par un acide normal.

Gravure sur verre, par M. P. WEISSKOPF (2).

Le procédé décrit par l'auteur est loin d'être nouveau. Il consiste à appliquer directement sur le verre, à l'aide d'une tige de plomb, une bouillie de spath fluor et d'acide sulfurique, ou, si l'on veut dévitrifier toute une surface, de répandre la bouillie sur cette surface. L'objet est ensuite introduit dans une marmite en fer dont le fond est recouvert de craie ou de plâtre et chauffé sous un bon

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 304.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 468.

tirage jusqu'à ce que la couche de spath fluor et d'acide sulfurique ait atteint la consistance du gypse et se détache facilement. Ce procédé donne des résultats plus réguliers que la gravure à l'acide fluorhydrique gazeux ou liquide.

Sur un charbon d'os très-actif, par M. GRÉGER (1).

Le noir d'os du commerce purifié est loin, en général, de posséder les qualités qu'on lui demande ; ses propriétés décolorantes sont faibles, et de plus il renferme toujours du sulfate de chaux qui se dissout dans les liqueurs à décolorer. Pour purifier le charbon d'os, on le broie et on le fait bouillir avec 4 à 6 fois son poids d'eau renfermant 4 à 5 % de carbonate de soude. Après quatre jours de repos, on décante et on remplace le liquide par de l'eau chaude. On décante de nouveau et on traite le charbon par de l'acide chlorydrique du commerce, et l'on chauffe ; on renouvelle ce dernier traitement jusqu'à ce que le liquide ne soit plus troublé par l'ammoniaque. La quantité d'acide à employer est beaucoup plus grande qu'on ne le croit généralement. On lave par décantation, avec beaucoup d'eau ordinaire, puis on filtre avec de l'eau distillée et l'on sèche à 100-120°. 100 p. de charbon d'os donnent 20 p. de noir purifié.

Ce noir forme une poudre légère, très-ténue, douée d'un pouvoir décolorant intense et il n'en faut relativement que peu pour obtenir l'effet voulu.

Clarification de la bière par le tannin, par M. E. BRESCIUS (2).

Pour 1,000 litres de bière, on emploie environ 140 gr. (4 onces) de tannin dissous dans 0^{lit}.750 d'eau, qu'on mélange bien. Après trois à quatre jours, on ajoute 1 litre de colle de poisson ou 2 litres de gélatine (à 1 kilogr. de colle par 100 litres). La clarification complète exige généralement huit jours, mais ce temps est assez variable.

Sur l'extrait de houblon, par M. V. GRIESSMAYER (3).

On a fréquemment tenté, mais sans succès, de remplacer le houblon par un extrait de houblon, surtout pour se mettre à l'abri des variations si étendues dans le cours du houblon. Un pareil extrait devrait être d'un emploi facile et fournir un produit qui ne

(1) *Dinglers polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 472.

(2) *Polytechn. Notizblatt*, t. xxvii, p. 342.

(3) *Polytechn. Notizblatt*, t. xxviii, p. 5.

le cède en rien à la bière normale. L'auteur paraît être arrivé au résultat désiré, mais son procédé est conservé secret. L'emploi de son extrait a lieu sur une grande échelle à Augsbourg.

Purification de la glycérine des compteurs à gaz ;
par M. HASSE (1).

La glycérine employée dans les compteurs à gaz se sature peu à peu d'ammoniaque, de goudron, d'acides, d'eau, etc. ; elle attaque alors le métal et ne résiste plus à la gelée. L'auteur recommande de la changer d'année en année. Pour purifier la glycérine ainsi altérée, on la chauffe dans des chaudières cylindriques, d'abord à 50-60°, puis vers 130° jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus ni vapeurs acides ni ammoniaque ; on laisse ensuite refroidir lentement, on soutire la glycérine et on la filtre sur du charbon animal demi-fin et préalablement humecté d'eau ; la glycérine doit être amenée pour cela à marquer 20° à 22°B. ; au besoin, on la fait passer sur un second filtre. Lorsque le charbon n'est plus assez actif, on le lave à l'eau bouillante et, au besoin, on le calcine.

Les frais de purification ne dépassent pas 3 fr. par 100 kilogrammes.

Séparation du sulfure de carbone contenu dans le gaz d'éclairage ;
par M. V. HARCOURT (2).

Lorsqu'on chauffe au rouge un mélange d'hydrogène et de sulfure de carbone en vapeur, ce dernier se transforme en hydrogène sulfuré. Cette réaction permet de priver le gaz de sulfure de carbone ; il suffit pour cela de le chauffer au rouge. L'hydrogène sulfuré formé est retenu avec celui contenu normalement dans le gaz par les moyens d'épuration généralement employés.

Sur les propriétés et la reconnaissance des huiles les plus usitées ;
par M. G. GLESSNER (3).

Après avoir passé en revue les caractères des différentes huiles grasses non siccatives (olives, amandes, navette, sésame, palme)

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. iv, p. 15.

(2) *Nature*, t. vi, n° 131.

(3) *Archiv der Pharmacie*, cxcix, p. 201. — *Chemisches Centralblatt*, t. iv, p. 57.

et des huiles siccatives (lin, pavot, ricin), l'auteur réunit dans un tableau les propriétés et les réactions qui permettent de les distinguer.

Action de la potasse à froid. On agite 5 vol. d'huile avec 1 vol. de potasse de 1,34 ; le mélange est :

Blanc : Huile d'amandes, de navette de très-bonne qualité ; d'olives blanchie.

Jaunâtre : Huile de pavot, d'olive, de navette, de sésame.

Verdâtre : Huile de lin, de chanvre ; huile cuprifères ou colorées artificiellement.

Rose : Huile de navette raffinée.

Brun et compacte : Huile de chanvre.

Jaune brun et liquide : Huile de lin.

Rouge : Huile de baleine.

On superpose dans un tube des volumes égaux d'acide azotique fumant et d'huile. Il se produit à la surface de séparation une zone étroite et vert clair ; l'huile elle-même devient floconneuse et opaque : Huile d'amandes.

Vert foncé, avec une auréole supérieure rose : Huile de pavot.

Large et d'un vert bleu clair : Huile d'olives.

Rouge brun : Huile de lin ; après quelque temps, la coloration s'étend à toute l'huile.

Vert et rouge à la partie supérieure : Huile de navette.

Action de l'acide sulfurique concentré (10 gouttes d'huile et 2 gouttes d'acide). Coloration à la surface de séparation :

Beau vert, avec stries brunes : Huile de navette.

Jaune, passant au vert olive par l'agitation : Huile de pavot, de madia.

Stries rouges, virant au noir : Huile de baleine.

Volumes égaux d'acide et d'huile dissoute dans 20 volumes de sulfure de carbone. Belle coloration violette passant au brun : Huile de baleine.

Mêmes proportions, sans sulfure de carbone : Coloration vert foncé : Huile de navette, de lin, de chanvre.

Coloration rouge : Huile de baleine.

Réaction de l'élaïdine. La masse devient solide, grumeleuse et blanche : Huile d'olives, d'amandes, de navette blanchie : l'huile de navette ordinaire donne une masse jaunâtre.

Masse solide rouge : Huile de sésame.

Masse cireuse blanche : Huile de ricin.

La masse d'élaïdine est traversée de stries huileuses : mélange d'huiles siccatives. S'il y a un mélange d'huiles essentielles, celles-ci surnagent.

Rien : Huile de lin, de pavot, de noix.

Ebullition avec de l'eau et de la litharge. Emplâtre solide : Huile d'olive.

Emplâtre visqueux : Huile de navette, d'amandes, de sésame.

Emplâtre visqueux mais durcissant avec le temps : Huiles siccatives.

Solubilité dans l'alcool : 1:1 1:25 1:30 1:40 1:60
H. d'olive. de pavot. de chanvre. de lin. d'amandes.

Densité : 0,913 0,914 0,918 0,923
H. de pavot; de d'amandes; de d'olives. de sésame.
Brassica nap. Brassica camp.
0,926 0,950 à 0,960 0,930
de tournesol. de ricin. de lin.

Point de fusion : —27° —18° —16 à —20° —16° —6°
H. de chanvre. de ricin. de lin. de tournesol. de Brassica
nap.
—4° —5° +2,5 —20 à —25°.
de Brassica de sésame. d'olive. d'amandes.
camp.

Noir sur laine et laine-coton pour tissus épais (1).

On mordance trois pièces pendant une heure et demie avec 2 kilogr. 500 de bichromate, 1 kilogr. de sulfate de cuivre et 1 kilogr. acide sulfurique. Le lendemain on teint avec 50 kilogr. campêche, 5 kilogr. bois jaune et 1 litre ammoniaque liquide. On fait bouillir une heure, on abandonne toute la nuit, puis on lave avec de l'urine.

Pour une seconde opération, on ajoute au bouillon 2 kilogr. de bichromate, 750 gr. de sulfate de cuivre et 500 gr. acide sulfurique; pour la teinture de trois nouvelles pièces, on ajoute au bain moins de campêche et de bois jaune et seulement $\frac{1}{2}$ litre d'ammoniaque.

Papier fentre japonais, par MM. PAVY, PRETTO et C^e (2).

Ce nouveau produit, destiné à remplacer les cretonnes imprimées, n'est en réalité qu'un papier peint. La pâte du papier, qui

(1) *Moniteur de la Teinture*, 5 février 1873.

(2) *Moniteur de la Teinture* (4), t. 1, p. 7. — 5 janvier 1873.

est peut-être un peu plus longue, donne au produit fabriqué plus de souplesse et de résistance. On le rend imperméable et inflammable. Les auteurs emploient pour cette fabrication des matières végétales et animales; ces dernières sont principalement les peaux, les boyaux, les poils, la laine, le sang.

Les matières végétales sont hachées et la pâte est lessivée avec un lait de chaux additionné de sulfate de soude, de potasse d'Amérique, de savon, d'huile de lin et de sulfate d'ammoniaque; puis blanchi avec un mélange de 300 litres de chlorure de chaux à 4°B, 200 gr. de sulfate d'alumine, 500 gr. bicarbonate de soude et 500 gr. acide oxalique.

Si le papier doit avoir un fond coloré, les pâtes sont mélangées d'une couleur d'aniline ou autre.

L'imperméabilisation s'obtient en incorporant de l'huile de lin ou une résine savonneuse à la pâte; l'inflammabilité, par le phosphate d'ammoniaque et l'alun. La pâte est alors convertie en papier plus ou moins épais; celui-ci est satiné, gaufré ou imprimé, suivant la destination.

Revue des Brevets anglais.

1156. — *Séparation des métaux de leurs minerais ou autres mélanges.* — G. HOLCROFT et J. L. LACKERSTEEN, 18 avril 1872.

Cette méthode est basée sur la différence de densité des diverses substances à séparer; les perfectionnements consistent surtout dans la construction et la forme des appareils employés.

1194. — *Réduction des minerais d'étain.* — S.-H. STEPHENS et T. WILLIAMS, 20 avril 1872.

Cette patente relate la description d'appareils spéciaux facilitant l'extraction de l'étain de ses minerais et gangues.

1196. — *Puddlage du fer.* — J. PICKLES, 22 avril 1872.

Description d'un système d'appareil placé au sommet du four à puddler et permettant de mélanger le fer en fusion.

1215. — *Composition lithoïdale.* — J.-W. GRAY, 23 avril 1872.

Application du silicate de potasse à la peinture ou aux revête-

ments de certaines matières colorantes, ainsi qu'à la production de stucs ou de pierres artificielles, et à l'organisation des débris d'ardoises de marbres.

1220. — *Fours à puddler*. — W. SCOTT, 24 avril 1872.

Construction de fours et disposition de plaques mobiles facilitant le travail.

1229. — *Fabrication du sucre*. — C.-G. KLEBERG, 24 avril 1872.

Cette invention consiste dans des dispositions et arrangements permettant d'isoler du sucre les mélasses ou autres matières incristallisables. Elle permet, en outre, de se dispenser des moules ordinaires à sucre raffiné.

1236. — *Emballage et préservation du beurre*. — J.-K. COLLETT, 25 avril 1872.

Le beurre qu'on veut protéger du contact de l'air est placé dans des vases en bois qui sont fixés et enfermés dans une double boîte ou frêt extérieur. L'espace entre les deux vases est rempli avec de la saumure.

1243. — *Sulfates*. — S.-W. RICH, 25 avril 1872.

Cette invention consiste à faire réagir sur les schistes alumineux brûlés, l'alun brûlé ou d'autres corps semblables en présence de l'eau, de l'acide sulfureux gazeux de manière à produire du sulfate de protoxyde de fer que l'on décompose ensuite par l'alumine, et à fabriquer ainsi des sulfates d'alumine et de fer.

1257. — *Phosphates*. — W.-R. LAKE, 26 avril 1872.

L'inventeur extrait l'acide phosphorique ou les phosphates solubles au moyen de la presse hydraulique immédiatement après le mélange avec les acides.

1268. — *Acide carbonique*. — J. YOUNG, 27 avril 1872.

Calcination au rouge de la dolomie (carbonate de chaux et de magnésie) dans des cornues, dans lesquelles on peut à volonté introduire un jet de vapeurs.

1302. — *Acier*. — J.-H. JOHNSON, 30 avril 1872.

Description d'un fourneau spécial permettant d'obtenir de l'acier en employant le procédé Bessemer, sans être obligé de trans-

férer dans un second fourneau le produit obtenu dans la première opération.

1327. — *Traitement des eaux provenant des usines à gaz.*
— T. CHRISTY, 2 mai 1872.

Cette patente a rapport non-seulement au traitement des eaux ammoniacales provenant des usines à gaz, mais encore des eaux d'égouts, et en général de toutes celles contenant en suspension des matières étrangères. La silice ou un de ses composés, tels que les silicates solubles, le fluorure de silicium, l'acide hydrofluosilicique, le chlorure de silicium, etc., produit dans ces eaux un précipité facile à recueillir et à sécher, et pouvant, suivant les destinations, être employé directement.

1393. — *Application du sable vert de formation liasique.*
— I. BROWN, 7 mai 1872.

Les nodules ou coprolites sont séparées par un procédé mécanique, et le résidu ou sable vert est séché, pulvérisé, puis traité par l'acide sulfurique, de manière à produire du phosphate d'alumine.

1409. — *Traitement des minerais.* — J.-H. JOHNSON, 8 mai 1872.

Cette invention a rapport au traitement des minerais en général, mais plus particulièrement à celui des minerais de fer et à certaines dispositions d'appareils permettant d'obtenir directement de la fonte, du fer ou de l'acier. Ce mode de traitement est basé sur la séparation du combustible réducteur et du combustible destiné au chauffage. Le minerai à réduire est mélangé avec une certaine quantité de combustible sur une sole qui est chauffée à la fois en dessous et au-dessus, en outre la disposition du four est telle, qu'à un moment donné on peut diriger sur la masse un courant de gaz réducteurs.

1410. — *Engrais artificiel.* — J.-H. JOHNSON, 8 mai 1872.

Les sulfates de chaux imprégnés de matières grasses et provenant de la fabrication des bougies peuvent être utilisés et entrer dans la composition de certains engrais, soit en les mélangeant avec les liqueurs ammoniacales provenant des usines à gaz, soit en les incorporant dans des engrais nature, avec du fumier, etc., soit enfin en les mélangeant avec les eaux contenant des sels de

soude ou de potasse, ou avec des superphosphates, lorsqu'ils ont été, au préalable, mélangés avec des sels ammoniacaux.

1420. — *Fabrication du gaz.* — K.-H. CORNHISH, 10 mai 1872.

Les procédés décrits consistent :

1°. Dans l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée pour nettoyer les tuyaux qui conduisent les produits de la distillation de la cornue aux appareils purificateurs ;

2°. Dans l'emploi d'un robinet de construction spéciale, placé près du col de la cornue, et qui permet à la vapeur de s'échapper, après avoir traversé les tuyaux ascensionnels. On peut avoir recours à la couleur de la vapeur pour constater l'état de propriété du conduit à travers laquelle elle a dû passer.

1422. — *Puddlage et fonte.* — G.-T. BONSFIELD, 10 mai 1872.

Il est décrit, dans cette patente, un appareil tournant dans un plan horizontal et permettant de puddler, de fondre et de décarburer le fer ou la fonte.

1432. — *Fours à puddler.* — J. SUTHERLAND, 11 mai 1872.

Cette patente donne la description et les dispositions spéciales pour la construction d'un fourneau permettant d'utiliser la plus grande quantité de chaleur et de combustible.

1435. — *Fourneaux pour fondre le verre.* — J. SHEFFIELD, 11 mai 1872.

Dispositions spéciales permettant d'employer les gaz perdus pour chauffer l'air ou les gaz servant à l'alimentation et au chauffage desdits fours.

1437. — *Traitement des jus et sirops de sucre.* — J.-V.-P. LAGRANGE, 11 mai 1872.

Cette invention consiste à employer la baryte pour éliminer les sulfates dans la fabrication du sucre, ainsi que dans l'emploi de l'hydrate de baryte avec le phosphate tribasique d'ammoniaque dans l'opération du raffinage.

1442. — *Production et application de l'acide carbonique.* — W. GOSSAGE, 11 mai 1872.

L'inventeur emploie de préférence, pour produire l'acide carbo-

nique, les carbonates alcalins de qualité inférieure et prépare avec l'acide carbonique du bicarbonate de soude ou du sesqui-carbonate de soude. Il arrive au même résultat pour les sels de potasse en employant des carbonates de potasse de qualité inférieure.

1456. — *Extraction de l'anthracène du goudron de houille et de la poix ou du brai qui résulte de la distillation de ce dernier.* — W. CLARK, 13 mai 1872.

Cette invention a pour but l'extraction complète ou à peu près complète des huiles lourdes et de l'anthracène contenus dans le goudron de houille. On arrive au résultat désiré en agitant continuellement ce dernier pendant sa distillation (cette opération se fait au moyen d'agitateurs mûs mécaniquement). Il est préférable de traiter le brai résultant de la première distillation, dans une cornue plus petite.

BIBLIOGRAPHIE.

Statistique des volumes des équivalents chimiques et d'autres données relatives à leurs propriétés physiques, suivie d'un mémoire sur quelques questions moléculaires, par M. Gratien WEST. 1 volume in-4°, chez Masson, éditeur, place de l'Ecole-de-Médecine, 17.

Les volumes des équivalents chimiques présentent quelques particularités qui paraissent être les manifestations d'une loi générale. C'est la recherche de cette loi, qu'a entreprise l'auteur.

Il s'est efforcé de remonter des volumes des corps composés, aux volumes des corps simples, et il a adressé une statistique aussi générale que possible de tous ces volumes.

A l'aide de cette méthode, l'auteur a reconnu certaines relations entre les propriétés physiques des corps et leurs propriétés chimiques. Il a résumé ces relations dans quelques aphorismes qu'il a vérifiés par des applications nombreuses. Grâce à cette statistique très-générale, ces aphorismes affectent un caractère d'universalité. L'auteur a donné la mesure du degré de confiance qu'ils méritent dans l'état actuel de nos connaissances, en calculant l'écart entre chaque donnée de l'observation et le résultat déduit de ces aphorismes. Enfin, pour vérifier ultérieurement les prévisions des chimistes, l'auteur indique certaines données scientifiques, encore fort rares, dont l'extension promet, suivant lui, un degré de précision qui ne laisserait rien à envier à ceux des astronomes.

L'auteur considère les théories comme des inventaires méthodiques de la science, inventaires, il est vrai, toujours incomplets, mais toujours utiles. Dédaignant les préventions accréditées contre cette voie de la science, il y entre franchement. Il explique d'abord les faits révélés par l'étude des volumes des équivalents. Puis, intervenant dans la grande question qui divise les chimistes, il propose la polarité électrique des molécules, et il s'efforce de concilier les faits de substitution avec l'électro-chimie. A l'aide de la polarité, il écarte l'hypothèse

de fluides électriques, non-seulement pour expliquer l'électricité de tension et l'étincelle électrique, mais encore pour donner l'explication de la conductibilité électrique, que personne n'avait tentée, et pour l'explication des phénomènes chimiques. A l'aide du mouvement giratoire des pôles moléculaires, il écarte l'hypothèse des courants électriques pour expliquer l'électricité dynamique, l'action réciproque des électrodes, des aimants et des substances diamagnétiques.

L'introduction de termes nouveaux et de quelques notations nouvelles, quelques traces de tâtonnements de l'auteur dans ce domaine encore exploré de la mécanique moléculaire, ne doivent pas éloigner le lecteur et l'empêcher d'approfondir ce livre qui est d'une véritable originalité; car les vues de l'auteur, prises d'un point élevé, pourront exercer un jour une influence sérieuse sur la marche de la science.

L'architecture du monde des atomes, dévoilant la structure des composés chimiques et leur cristallogénie, par M. Marc-Antoine Gaudin, 1 vol. in-18 de 230 pages, chez Gauthier-Villars, quai des Augustins, 53.

L'ouvrage que M. Gaudin livre au public n'est pas une de ces œuvres écloses sous l'influence d'un caprice, c'est le résultat de quarante ans de méditations. Les théories fort ingénieuses qu'il y expose ont plusieurs fois été l'objet de distinctions méritées, notamment en 1832 et en 1867. Si l'auteur a le plus souvent rencontré l'indifférence, les encouragements des sommités de la science ne lui ont cependant pas toujours fait défaut : c'est dire que le résultat de ses patientes études doit être accueilli avec quelque faveur.

L'auteur représente dans l'espace la disposition des atomes dans les molécules des corps composés, disposition qui est généralement d'accord avec la forme cristalline. Cette représentation graphique de la position des atomes va bien au delà des formules de structure adoptées aujourd'hui par le plus grand nombre des chimistes et dans lesquelles il ne faut voir que des relations et certains modes de dédoublement. Les formes de M. Gaudin ont donc quelque chose d'absolu que n'ont pas nos formules de structure; si elles sont vraies, elles sont immuables, tandis que les dernières peuvent le plus souvent se modifier sans se contredire. Si les formes par lesquelles M. Gaudin représente les molécules sont souvent en désaccord avec les formules, c'est qu'elles se rapportent toujours aux corps cristallisés, tandis que les formules atomiques envisagent les corps à l'état de vapeur.

Il serait trop long d'exposer ici le système de l'auteur; nous ajouterons seulement que le lecteur n'éprouvera aucune difficulté à se familiariser avec ce système, qui est exposé avec une grande simplicité et une parfaite conviction.

Ed. W.

ERRATUM.

Page 245, analyse de la chloracétylurée, les chiffres relatifs à l'azote ont été omis.

	Calculé	I	II
Azote.....	20,51	20,11	20,63

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 4 AVRIL 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. STAMM, au laboratoire de la Sorbonne, est nommé membre résidant.

M. MARIGNAC envoie une note imprimée : *Sur quelques sels de glucinium et sur les métaux de la cérite.*

M. PRUD'HOMME entre dans quelques considérations sur la formation de l'acide rosolique. Cette formation paraît due à l'action de l'oxyde de carbone naissant sur le phénol.

M. TOMMASI fait connaître la *chloracétanilide* et la *chloracétoluide* obtenues par l'action du chlorure d'acétyle chloré sur l'aniline et sur la toluidine.

M. GRIMAUX annonce que l'action du brome sur l'éthylbenzine bouillante fournit un dérivé bibromé identique avec le bromure de cinnamène et fondant à 72°5.

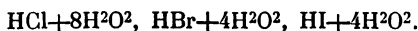
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la constitution des hydracides dissous et sur les réactions inverses qu'ils exercent; par M. BERTHELOT.

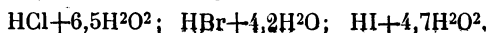
1. Quelle est la constitution véritable des liquides résultant de l'union des hydracides avec l'eau, et quelle en est l'influence sur leurs réactions chimiques; c'est ce que je vais examiner à l'aide de diverses épreuves.

Les *chaleurs de dilution* fournissent un premier ordre d'indications; leur accroissement progressif avec la proportion d'eau

correspond à l'existence de certains hydrates définis, incomplètement formés dans les liqueurs très-concentrées et dont la production s'achève par l'addition de l'eau. Les changements même que l'on observe dans la loi de courbure de la ligne qui représente les quantités de chaleur déterminées par expérience signalent la formation d'un groupe d'hydrates définis, dont la composition serait voisine des rapports :



2. On peut en confirmer l'existence par des épreuves plus décisives, tirées de l'étude de la *tension des hydracides anhydres* dans leurs dissolutions. Il suffit de chercher s'il existe quelque limite de composition, au-dessous de laquelle les hydracides cessent d'être entraînés en proportion notable dans un courant gazeux. A cette fin, j'ai dirigé un courant lent d'acide carbonique à travers diverses solutions d'hydracide, puis je l'ai fait passer dans une solution d'azotate d'argent. La limite répond à peu près, vers 12°, aux compositions suivantes :



Ces compositions concordent avec les essais antérieurs de M. Bineau et les expériences plus précises de MM. Roscoë et Dittmar. Cependant elles ne présentent pas la fixité absolue d'une combinaison définie, les hydracides continuant encore à être entraînés au delà de ces proportions, bien qu'en faible quantité. C'est seulement au delà de 8 à 9H²O² que l'acide chlorhydrique volatilisé dans le courant gazeux cesse d'agir d'une manière appréciable sur l'azotate d'argent. Avec les deux autres hydracides, la limite qui sépare un entraînement faible d'un entraînement insensible est beaucoup plus resserrée. Ces limites et ces différences répondent à la marche distincte des trois courbes thermiques, et j'aurai occasion de les invoquer plus tard, lorsque j'aborderai l'interprétation des déplacements réciproques entre les trois hydracides, dans leurs sels alcalins.

Les limites précédentes changent un peu avec la température et la pression, d'après les expériences de MM. Roscoë et Dittmar. La pression étant modifiée depuis 0^m,05 jusqu'à 2^m,50, la composition du mélange invariable qui distille à température fixe, sous une pression donnée, change seulement de HCl + 6,7H²O² à + 9,3H²O². Les mélanges bromhydriques qui bouillent de 16° à 153°, chacun à une température fixe mais sous une pres-

sion différente, changent de $\text{HBr} + 4,2\text{H}^2\text{O}^2$ à $5\text{H}^2\text{O}^2$; les mélanges iodhydriques qui bouillent de 15 à 127 degrés, changent de $\text{HI} + 4,7\text{H}^2\text{O}^2$ à $5,5\text{H}^2\text{O}^2$.

Des variations aussi peu étendues s'accordent fort bien avec l'existence de certains hydrates définis, deux au moins, dont l'un serait stable, tandis que l'autre, le moins hydraté et le moins abondant, serait à l'état de dissociation partielle et variable avec la température. Les derniers indices de cette dissociation, en présence d'une proportion d'eau croissante, seraient plus sensibles par voie d'entraînement que par ébullition, parce que le premier procédé manifeste des tensions bien plus faibles.

C'est d'ailleurs l'hydracide anhydre, et non quelque hydrate défini, qui se volatilise au-dessous de la limite de stabilité; car le gaz bromhydrique saturé de vapeur d'eau fournit la même chaleur de dissolution que le gaz parfaitement desséché, ce qui prouve qu'il ne renferme pas la vapeur d'un hydrate déjà formé.

3. Les solutions concentrées contiennent donc de l'hydracide anhydre, dont la *proportion*, à une température donnée, peut se déduire (en négligeant la dissociation) d'après la composition des liqueurs invariables. De telles solutions sont en réalité un mélange d'un ou de deux hydrates, avec l'hydracide anhydre simplement dissous, c'est-à-dire liquéfié dans ces hydrates. J'ai tâché de calculer la chaleur que l'hydracide liquéfié dégage en s'unissant ensuite avec un grand excès d'eau; le calcul peut être fait approximativement en comparant la solution stable, qui distille sans altération à la température ordinaire, avec la solution saturée à la même température, dans laquelle l'hydracide anhydre fait équilibre à la pression atmosphérique : c'est à cette dernière qu'il convient de s'adresser, à mon avis, attendu que, dans les solutions plus diluées, l'action réciproque entre l'hydracide liquéfié et ses hydrates a déjà lieu avec diminution de tension et dégagement de chaleur. Ceci posé, je déduis de mes expériences thermiques que

	cal.
HCl (liquéfié par dissolution) + une grande quantité d'eau, dégage environ	+6,3
HBr	+8,6
HI	+7,3

Ces valeurs, que je donne sous toutes réserves, à cause des hypothèses faites pour les obtenir, méritent cependant d'être remarquées, en raison de leur rapprochement numérique et parce qu'elles sont à peu près les mêmes que les chaleurs de

dilution des acides azotique (+ 7,7) et sulfurique (+ 8,4). Les hydracides liquéfiés dans les conditions ci-dessus, c'est-à-dire en raison de l'abaissement physique de leur tension gazeuse produit par l'action de l'eau, seraient donc comparables aux acides sulfurique et azotique concentrés : conclusion conforme aux réactions chimiques de ces divers acides.

4. La *précipitation des chlorures alcalins dissous* par l'acide chlorhydrique concentré peut également servir à contrôler l'état d'hydratation de ce dernier liquide. En effet, j'ai cherché quelle devait être la composition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, pour qu'une petite quantité de cette liqueur déterminât un précipité dans un volume notable d'une solution saturée à froid de chlorure de potassium. Cette limite répond à peu près à $\text{HCl} + 7,5\text{H}^2\text{O}^2$. Elle varie d'ailleurs avec la température, comme la solubilité elle-même. Un acide plus étendu cesse complètement de précipiter, quelle qu'en soit la proportion relative.

En d'autres termes, les choses se passent comme si un acide plus concentré enlevait à la dissolution du sel l'eau nécessaire pour se constituer à l'état d'hydrate stable. Le sel ne trouvant plus l'eau nécessaire à sa dissolution, et étant d'ailleurs insoluble dans l'hydrate chlorhydrique qui prend naissance directe (comme l'expérience le prouve), est obligé de se précipiter dans la proportion correspondant à l'eau enlevée.

Avec le chlorure de sodium, la limite répond à $\text{HCl} + 6\text{H}^2\text{O}^2$ environ. Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on trouve $\text{HCl} + 5\text{H}^2\text{O}^2$, limite un peu plus basse à cause de la solubilité très-sensible du sel ammoniac dans les solutions chlorhydriques concentrées. Cette même circonstance intervient lorsqu'on précipite l'iodure de potassium par l'acide iodhydrique, sans changer pourtant le sens général du phénomène.

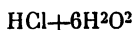
Avec le chlorure de baryum, au contraire, la limite répond à $\text{HCl} + 9\text{H}^2\text{O}^2$. Elle est un peu plus reculée qu'avec les sels alcalins; peut-être parce qu'elle répondrait de préférence à un équilibre entre un hydrate chlorhydrique plus hydraté et l'hydrate connu du chlorure de baryum.

En résumé, les expériences de précipitation concourent, avec les expériences de tension et celles de calorimétrie, pour établir l'existence d'une certaine quantité d'hydracide anhydre dans les solutions concentrées, et elles fournissent une méthode nouvelle,

d'une discussion délicate à la vérité, pour rechercher l'état véritable d'hydratation des corps dissous.

5. Si j'ai attaché tant d'importance à l'étude de la constitution des hydracides dissous, c'est qu'elle me paraît jouer un grand rôle dans les réactions chimiques, et spécialement dans celles qui changent de signe avec la concentration des liqueurs.

Telles sont la *préparation de l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique*, et la *précipitation inverse* du sulfure d'antimoine dans une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. J'ai cherché la limite de composition de l'acide qui répond au renversement des réactions : c'est



à la température ordinaire. Un acide un peu plus concentré attaque le sulfure d'antimoine naturel avec dégagement de HS; mais il suffit d'ajouter à la liqueur (qui retient un peu d'hydrogène sulfuré dissous) assez d'eau pour dépasser cette limite de composition, et le précipité orangé de sulfure d'antimoine apparaît aussitôt. C'est une jolie expérience de cours. A la limite même, le sulfure naturel, mis en présence de la liqueur acide, se recouvre au bout de quelques heures d'une couche floconneuse de sulfure d'antimoine, dissous, puis reprécipité, par suite d'un commencement d'attaque réalisé par places et renversé presque aussitôt, en raison d'un léger changement dans les conditions. Cette limite, $\text{HCl} + 6\text{H}^2\text{O}^2$, qui répond à peu près à l'hydrate stable défini par les tensions, est modifiée dans le même sens par une élévation de température.

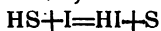
En d'autres termes, c'est l'hydracide anhydre qui attaque le sulfure d'antimoine, à l'exclusion des hydrates stables d'hydracide; en présence de ceux-ci, au contraire, le sulfure d'antimoine se régénère.

L'action de l'hydracide concentré sur le sulfure naturel est accompagnée par un refroidissement notable, d'après mes observations; mais ce phénomène est dû à la production d'un corps gazeux, l'hydrogène sulfuré. En effet, la quantité de chaleur absorbée est inférieure à la chaleur de dissolution de ce dernier gaz : le phénomène rapporté aux corps dissous, c'est-à-dire aux conditions mêmes dans lesquelles a lieu l'attaque du sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré, est donc, en réalité, exothermique. S'il change de signe thermique apparent, c'est en raison de la vaporisation de l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire d'un

effet physique, endothermique et consécutif. Mais j'ai trouvé, au contraire, que la chaleur dégagée pendant l'attaque du sulfure d'antimoine par l'acide concentré avec formation d'hydrogène sulfuré dissous, est moindre que la chaleur produite dans la formation des hydrates stables d'hydracide au moyen de l'eau et de l'hydracide anhydre. Il résulte de là que le moment où la réaction cesse et même se renverse est celui où il n'existe plus d'acide anhydre dans les liqueurs. Il en résulte encore que les actions inverses sont toutes deux exothermiques, parce qu'elles s'exercent entre des composés différents.

6. La même interprétation s'applique aux *actions réductrices exercées par l'acide iodhydrique*. L'acide en solution saturée, d'après mes expériences sur une « *méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques*, » produit des réactions bien plus intenses que l'acide étendu et qui sont corrélatives avec les chaleurs dégagées. Nous sommes maintenant en mesure de préciser davantage. En effet, il résulte des faits que j'expose en ce moment que les actions réductrices les plus énergiques sont produites seulement par l'hydracide anhydre, et en vertu de l'excès d'énergie qu'il possède par rapport à ses hydrates définis. Ce n'est pas la chaleur de dilution, prise en bloc et d'une manière vague, qui intervient ici, mais, je le répète, la chaleur qui répond à la transformation de l'acide anhydre contenu dans les liqueurs en de certains hydrates stables. Cette circonstance explique la puissance inattendue du nouveau réactif. Si l'acide distillé est bien moins efficace, c'est précisément parce qu'il ne renferme plus d'hydracide anhydre, en raison des conditions mêmes de sa préparation.

7. Même explication pour les *actions inverses de l'acide iodhydrique concentré sur le soufre*, avec formation d'acide sulfhydrique, et de l'*hydrogène sulfuré sur l'iode*, avec formation d'acide iodhydrique, en présence d'une grande quantité d'eau. M. Naumann, ayant étudié avec attention ces réactions inverses, en avait fixé la limite et les avait expliquées par la chaleur de dilution du premier acide, conformément à l'interprétation que j'avais donnée pour les réductions organiques. Les nouvelles recherches que j'expose en ce moment permettent de préciser davantage. Ce n'est pas, je le répète, le simple fait de la dilution prise en bloc qui explique le phénomène. En effet, la réaction



entre les acides supposés dissous, en présence d'une grande quantité d'eau, dégage environ 8 calories, chiffre très-supérieur à la chaleur de dilution (4 calories) de l'acide iodhydrique au maximum de concentration. Mais si les deux acides étaient gazeux, la réaction inverse dégagerait, au contraire, 8 calories à peu près, et elle demeure exothermique si on la calcule pour les deux acides simplement dissous, sans qu'aucun d'eux soit combiné avec l'eau, c'est-à-dire d'après les chiffres donnés quelques pages plus haut.

Il résulte de ces calculs que le changement du signe thermique, et par suite l'inversion de la réaction, ne peuvent avoir lieu *à priori* que si l'on oppose l'acide iodhydrique anhydre au soufre, pour former de l'hydrogène sulfuré; tandis que l'hydrogène sulfuré attaque l'iode et produit un hydrate stable d'acide iodhydrique, en présence d'une grande quantité d'eau. En étudiant ces réactions par expérience, afin de vérifier la théorie précédente, j'ai trouvé que :

1° L'attaque du soufre par l'acide iodhydrique concentré est trop lente pour permettre d'en préciser la limite ;

2° L'acide iodhydrique coloré par un peu d'iode libre n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré gazeux, tant que la liqueur est plus concentrée que $\text{HI} + 7\text{H}^2\text{O}^2$ (52 % de HI environ), à la température ordinaire, limite déjà observée par M. Naumann. Elle répond à l'absence totale d'acide anhydre dans les liqueurs, d'après les nombres donnés précédemment; celui-ci ne peut donc exister en présence du soufre précipité ;

3° Entre 50 et 20 % d'hydracide, les solutions iodurées soumises à l'influence du gaz sulfhydrique deviennent opaques, d'une teinte foncée, et prennent une odeur spéciale ;

4° Si la proportion d'eau est encore augmentée, les liqueurs se décolorent, avec dépôt de soufre et changement total de l'iode en acide iodhydrique. Ces phénomènes expliquent la nécessité d'étendre les liqueurs avec beaucoup d'eau, lorsqu'on veut doser l'acide sulfhydrique au moyen de l'iode ; ils montrent qu'il se produit divers composés intermédiaires, dont la connaissance serait nécessaire pour une discussion complète. Mais le fait principal, c'est-à-dire la limite à laquelle cesse la réaction entre l'acide iodhydrique et le soufre, n'en demeure pas moins fixé vers le même point que la limite de formation d'un hydrate stable.

exempt d'acide anhydre; ce qui est une confirmation de ma théorie.

8. J'ai fait des expériences analogues et je suis arrivé à des conclusions semblables pour les *réactions de l'acide sulfurique concentré et du gaz sulfureux sur l'acide iodhydrique concentré*, qui change ces corps en hydrogène sulfuré avec dépôt d'iode, réactions opposées à celles de l'iode sur l'acide sulfureux dilué, avec formation d'acide iodhydrique et production d'acide sulfurique étendu. Les calculs thermiques, fondés sur la chaleur de dilution prise en bloc, n'expliquent nullement ce renversement des réactions, tandis qu'ils le font prévoir dans le cas où l'on oppose, d'une part, l'hydracide anhydre aux deux oxacides privés d'eau, et d'autre part les hydrates stables d'hydracide aux mêmes oxacides étendus d'eau. Sans développer ici ces calculs, je me bornerai à dire que les prévisions auxquelles ils conduisent sont conformes à mes observations.

En effet, l'acide iodhydrique concentré change l'acide sulfureux en acide sulfhydrique, tant que sa concentration dépasse 52 %, c'est-à-dire $\text{HI} + 7\text{H}^2\text{O}^2$; le phénomène cessant à cette limite, qui est la même que pour l'attaque du soufre. De 50 à 20 %, il y a réaction différente avec formation de produits complexes. Audessous de 20 %, l'iode est changé de plus en plus nettement en acide iodhydrique. La limite de la première réaction répond donc toujours au voisinage de celle où l'hydracide anhydre cesse d'exister dans les liqueurs.

En résumé, les dissolutions étendues des hydracides renferment seulement des hydrates définis et stables; tandis que les solutions concentrées contiennent en même temps des hydrates à l'état de dissociation et une certaine proportion d'acide anhydre. De là résultent les phénomènes chimiques contraires, produits par ces deux ordres de solutions : les hydracides anhydres effectuant certaines réactions, telles que l'attaque du soufre d'antimoine, l'hydrogénation des composés organiques, du soufre, de l'acide sulfureux, etc.; tandis que les hydrates d'hydracide sont sans efficacité, ou même produisent les actions inverses. Le renversement des réactions correspond toujours avec celui de leur signe thermique véritable, parce que les hydrates stables d'hydracide développent en moins dans les réactions la chaleur qui a été dégagée au moment de la combinaison réelle entre l'eau et l'hydracide anhydre.

Ces résultats ne s'appliquent pas seulement aux hydracides dissous, mais aussi aux solutions des alcalis, des sels et des composés chimiques en général, comme je l'établirai prochainement.

Sur les points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique ; par M. Ed. GRIMAUX.

On sait que l'addition d'eau à l'acide acétique cristallisable a pour effet d'abaisser le point de solidification de celui-ci ; pour purifier l'acide acétique cristallisable, on le soumet à des congélations successives, en ayant soin de décanter la partie liquide plus riche en eau. Inversement, lorsqu'on soumet le vinaigre à l'action du froid, les portions qui restent liquides sont plus riches en acide, tandis que la partie solidifiée est de l'eau presque pure. De ces deux faits bien connus, il résulte donc que l'addition d'eau à l'acide acétique cristallisable abaisse son point de solidification jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle de nouvelles quantités d'eau élèvent le point de solidification du mélange.

Je me suis proposé de déterminer cette limite. M. Rüdorff (1) a fait connaître les points de solidification d'un grand nombre de mélanges d'eau et d'acide acétique ; mais comme son but était seulement de doser l'eau que peut renfermer l'acide acétique cristallisable du commerce, il n'a pas été au-dessous de mélanges renfermant plus de 15 % d'eau, ce qui est loin de la limite.

Dans les déterminations que j'ai faites, j'ai opéré de la manière suivante : le mélange était introduit dans un petit tube à essai où plongeait un thermomètre à alcool, dont le zéro était vérifié chaque jour d'observation ; le tube était placé dans un mélange réfrigérant. Quand le thermomètre était descendu à quelques degrés au-dessous du point probable de solidification, on l'agitait vivement, de manière à faire cesser la surfusion et l'on notait le degré maximum auquel remontait le thermomètre au moment de la formation de cristaux dans la masse (2).

Quant aux mélanges d'eau et d'acide, ils ont été faits, les uns

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 215. — 1870.

(2) Les mélanges réfrigérants étaient préparés avec la glace et le sel marin ou le chlorure de calcium cristallisé. Pour les basses températures, on a mis à profit le froid produit par la volatilisation de l'acide sulfureux liquide dans un courant d'air.

au moyen de la balance de précision, les autres à l'aide de pipettes graduées ; ce dernier procédé est moins rigoureux et amène quelques causes d'erreur dans les déterminations.

L'acide type qui a servi à préparer les mélanges se solidifiait à $14^{\circ}4$; on a admis, d'après la table donnée par M. Rüdorff, qu'il renferme 1,25 % d'eau, et les mélanges ont été calculés d'après cette teneur en eau de l'acide primitif.

Il est à remarquer que les chiffres donnés par l'observation sont plutôt relatifs qu'absolus ; les points de solidification sont, en général, un peu supérieurs aux points de fusion. En opérant, en effet, avec l'eau, comme on le faisait avec l'acide acétique, on a trouvé que le point de solidification de l'eau est à $0^{\circ}8$, avec un thermomètre dont on venait de vérifier le zéro dans la glace fondante. Toutes les déterminations indiquées dans le tableau suivant doivent donc probablement être supérieures aux points de fusion réels des mélanges mis en expérience.

Le tableau suivant résume mes observations :

Eau.	Acide acétique.	Déterminations.	Eau.	Acide acétique.	Déterminations.
7,31	92,69	$\left\{ \begin{array}{l} + 5^{\circ},5 \\ + 5,0 \\ + 5,9 \\ + 5,4 \end{array} \right.$	61,68	38,22	$\left\{ \begin{array}{l} -14^{\circ},2 \\ -14,8 \\ -10,8 \\ -11,1 \end{array} \right.$
					$\left\{ \begin{array}{l} -11,2 \\ -10,2 \\ -10,8 \\ -10,8 \end{array} \right.$
					$\left\{ \begin{array}{l} -8,1 \\ -8,1 \\ -8,3 \\ -8,5 \end{array} \right.$
					$\left\{ \begin{array}{l} -8,2 \\ -7,3 \\ -7,3 \\ -7,1 \end{array} \right.$
13,25	86,75	$\left\{ \begin{array}{l} -1,4 \\ -1,4 \end{array} \right.$	69,23	30,77	$\left\{ \begin{array}{l} -7,1 \\ -7,1 \\ -6,2 \\ -6,6 \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} -11,6 \\ -11,7 \end{array} \right.$			$\left\{ \begin{array}{l} -6,0 \\ -5,2 \\ -5,7 \\ -5,4 \end{array} \right.$
23,52	76,48	$\left\{ \begin{array}{l} -11,7 \\ -18,5 \end{array} \right.$	76,23	23,77	
		$\left\{ \begin{array}{l} -19,1 \\ -18,7 \end{array} \right.$			
31,18	68,82	$\left\{ \begin{array}{l} -19,6 \\ -20,7 \end{array} \right.$	79,22	20,78	
		$\left\{ \begin{array}{l} -20,3 \\ -24,3 \end{array} \right.$			
33,56	66,44	$\left\{ \begin{array}{l} -23,8 \\ -22,3 \end{array} \right.$	81,89	18,11	
		$\left\{ \begin{array}{l} -19,7 \\ -20,1 \end{array} \right.$			
38,14	61,86	$\left\{ \begin{array}{l} -19,6 \\ -16,0 \end{array} \right.$	83,79	16,21	
		$\left\{ \begin{array}{l} -16,8 \end{array} \right.$			
44,50	55,50				
49,38	50,62				
56,54	43,46				

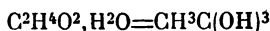
En prenant pour abscisses la proportion d'eau pour 100 du mélange et pour ordonnées la température de solidification, on voit que l'ensemble des points déterminés conduit à peu près à deux droites, dont l'intersection fournirait le maximum d'abaissement de la température de solidification. Le maximum correspond à 37 ou 38 % d'eau, c'est-à-dire à un acide acétique $C^2H^4O^2 + 2H^2O$. On remarque, en outre, un point singulier pour le mélange renfermant 23 % d'eau et qui représente l'hydrate d'acide acétique normal $C^2H^4O^2, H^2O$. Mais il ne faut pas attacher une très-grande importance à ce fait, car ce léger changement dans la courbe rentre dans les limites des erreurs d'observation. A ce propos, il y aurait lieu de discuter si la ligne doit être tracée sans transition brusque de courbure, ou s'il faut supposer un point anguleux, comme on en rencontre dans les courbes de solubilité du sulfate de soude. Cette question ne pourrait être décidée qu'en multipliant les observations autour du point maximum. La difficulté d'expérimenter aux basses températures qu'exige l'acide acétique ne m'a pas permis d'avoir un assez grand nombre d'observations ; mais je me propose de faire les mêmes déterminations avec l'acide trichloracétique, dont le maximum d'abaissement sera sans doute à des températures moins basses, ce qui rendra l'expérimentation plus facile.

Cette question de points anguleux, en effet, a été soulevée par M. Cornu, il y a quelques années, dans une séance de la Société chimique ; le savant professeur de l'École polytechnique a insisté sur l'existence de ces points anguleux, qu'il a signalés dans la courbe représentant les contractions des mélanges d'eau et d'acide sulfurique. Depuis cette époque, plusieurs observateurs ont été conduits à de pareils points anguleux dans des courbes analogues, entre autres M. Gautier, dans la détermination des points de fusion des mélanges d'eau et d'acide cyanhydrique. Je trouve de même un point anguleux en traçant la courbe des points de fusion des mélanges d'acide benzoïque et d'acide cinnamique, observés par M. Kachler (1).

Quoi qu'il en soit de cette question des points anguleux, sur laquelle nous reviendrons plus tard, l'observation nous montre que le maximum d'abaissement des points de solidification fourni par les mélanges d'eau et d'acide acétique correspond sensiblement à l'acide $C^2H^4O^2 + 2H^2O$. Cette discontinuité de la courbe semble

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 460. — 1870.

indiquer un changement dans la nature de la molécule ; il doit y avoir là une combinaison rentrant dans la catégorie des combinaisons dites moléculaires ; dans le mélange $C^2H^4O^2 + 2H^2O$, une molécule d'eau est fixée à l'hydrate normal d'acide acétique (1)



au même titre que se fixe sur les sels l'eau de cristallisation.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Wurtz.

**Sur les dérivés du tétrachlorure de naphthaline (2^e note); par
M. Édouard GRIMAUZ (2).**

Le tétrachlorure de naphthaline, soumis à l'ébullition pendant quelques jours, avec trente fois son poids d'eau, se saponifie partiellement en donnant une sorte de glycol de la formule $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$, et qui a été désigné sous le nom de glycol naphthydrénique bichloré. La formation d'un éther diacétique et d'un éther dibenzoïque a prouvé que ce corps remplit la fonction d'un alcool diatomique ; mais il était plus important d'étudier sur ce corps l'action de l'hydrogène naissant pour arriver au glycol $C^{10}H^{10}(OH)^2$ et celle des alcalis qui auraient pu, en remplaçant les deux atomes de chlore par des groupes OH, fournir un alcool tétratatomique $C^{10}H^8(OH)^4$.

Les recherches entreprises à ce sujet ont donné des résultats différents que ceux qu'on pouvait prévoir par analogie, et ajoutent des faits d'un nouvel ordre à l'histoire des composés d'addition de la série aromatique.

Lorsqu'on met en suspension du glycol naphthydrénique bichloré avec vingt ou trente fois son poids d'eau, et qu'on y ajoute des lames de zinc et de l'acide sulfurique, on n'observe aucune réaction après quelques jours de contact ; mais si l'on chauffe à l'ébullition, il distille immédiatement, avec les vapeurs d'eau, des aiguilles blanches et légères d'un nouveau composé. On peut remplacer les lames de zinc par de la poudre fine de zinc et supprimer l'acide sulfurique. Il se dégage de l'hydrogène par l'ébullition, et au bout de quelques heures, si l'on a soin de remplacer l'eau dans le ballon, la presque totalité du produit a

(1) *Sur les hydrates des acides gras monobasiques* (Bulletin de la Société chimique, t. xviii, p. 534. — 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1872, t. xviii, p. 205.

passé dans le récipient ; on en obtient de nouvelles quantités en filtrant la solution bouillante, qui se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles blanches, semblables à celles qui ont distillé avec la vapeur d'eau.

Ce corps purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante ou par sublimation, n'est autre que l' α -naphtol $C^{10}H^7.OH$, qu'on a déjà obtenu par la fusion des sulfo-naphtalates avec la potasse. Cette identité a été mise hors de doute par l'examen comparatif des propriétés de ce corps et de l' α -naphtol : solubilité dans l'eau, sublimation, point de fusion à 96° , coloration en violet par le chlorure de chaux, solubilité dans les alcalis, et enfin par l'analyse qui a donné les chiffres exigés par la formule $C^{10}H^8O$. Il est à remarquer que le naphtol est un corps qui se brûle difficilement, et après plusieurs analyses qui me donnaient toujours un déficit notable de carbone, j'ai dû opérer la combustion dans un courant d'oxygène :

0,1915 de matière ont donné 0,585 d'acide carbonique et 0,099 d'eau.

	Trouvé.	Calculé $C^{10}H^8O$.
Carbone.	83,32.....	83,33
Hydrogène....	5,74.....	5,55
Oxygène.....		11,12
		100,00

La transformation du glycol naphthydrénique en α -naphtol est totale, et il ne se forme aucun produit secondaire. C'est la première fois qu'on voit un phénol prendre naissance dans une action hydrogénante.

Quant à l'action des alcalis sur le corps $C^{10}Cl^8Cl^2(OH)$, elle n'a pas donné de résultats satisfaisants. Qu'on emploie la potasse ou la baryte, que l'on opère à l'air libre ou dans une atmosphère de gaz d'éclairage, la réaction se passe de la même manière. Au bout de quelques minutes d'ébullition, la liqueur devient brun rouge en même temps qu'il se dépose des matières résineuses sur les parois du ballon. La liqueur filtrée et précipitée par l'acide chlorhydrique dépose des flocons rougeâtres, se desséchant en une masse rosée friable, fusible au-dessous de 100° , soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, etc. Comme de tous ces solvants, elle se sépare à l'état amorphe, on n'en a pas poursuivi l'étude.

L'action des alcalis paraissant trop énergique, on a essayé d'enlever le chlore par l'action de l'eau à une haute température.

Si l'on chauffe pendant vingt à vingt-cinq heures à 150° une partie de glycol naphthylhydrénique bichloré avec trente fois son poids d'eau, on constate par un dosage acidimétrique que tout le chlore a été mis en liberté à l'état d'acide chlorhydrique. La majeure partie du produit est transformée en une masse résineuse noire et cassante, fusible à 80° , et la solution aqueuse renferme un nouveau corps cristallisé en fines aiguilles. On isole ce corps en concentrant la liqueur par distillation, jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième de son volume primitif, la laissant refroidir, recueillant rapidement les cristaux sur un filtre, les comprimant et les desséchant dans le vide.

On obtient ainsi une masse jaune ou légèrement rosée, formée de petites aiguilles qui, d'après leurs propriétés, paraissent être l'oxynaphtol ou hydronaphtoquinone $C^{10}H^6(OH)^2$.

Ce corps est excessivement altérable; aussi ne peut-on arriver à le purifier complètement, et comme il a cristallisé dans une solution d'acide chlorhydrique, n'arrive-t-on pas à des analyses satisfaisantes. Les chiffres trouvés à l'analyse donnent une quantité de carbone inférieure de 2 à $2\frac{1}{2}\%$, à celle qu'exige la formule $C^{10}H^8O^2$:

I. Matière, 0,145. Ac. carbonique, 0,388. Eau, 0,080.

II. Matière, 0,2025. Ac. carbonique, 0,537. Eau, 0,0925.

	Trouvé.		Calculé.
Carbone,.....	72,9,.....	72,5,.....	75,0
Hydrogène....	6,1,.....	5,6,.....	5,0
Oxygène.....			20
			100,00

Néanmoins les propriétés de ce composé, et son mode de formation aux dépens du corps $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$ avec mise en liberté de la totalité du chlore, me le font considérer comme une hydronaphtoquinone.

L'hydronaphtoquinone est soluble dans l'eau en se colorant immédiatement en rouge, s'il n'y a pas une petite quantité d'un acide dans la liqueur. Ses solutions aqueuses évaporées à l'air libre rougissent et déposent des matières résineuses insolubles. Elle est insoluble dans le chloroforme et la benzine, soluble dans l'éther, mais ne peut en être retirée sans altération. En évaporant la solution étherée, même dans un courant d'acide carbonique, on obtient une masse rouge mêlée de cristaux.

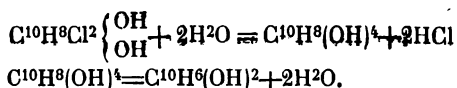
Les alcalis, l'eau de chaux, l'eau de baryte, les carbonates alcalins dissolvent l'hydronaphtoquinone en se colorant en jaune, si l'on a soin d'éviter l'accès de l'air, mais aussitôt qu'ils sont au contact de celui-ci, ils se colorent en rose, puis en rouge pourpre intense. Ces solutions rouges sont immédiatement décolorées quand on les chauffe avec des agents réducteurs, poudre de zinc, glucose, etc., et reprennent leur teinte par l'agitation à l'air.

Abandonnées à elles-mêmes pendant vingt-quatre heures, les solutions alcalines perdent leur belle couleur et deviennent d'un rouge brun.

La solution aqueuse d'hydronaphtoquinone, additionnée de chlorure ferrique, précipite des flocons jaune brun, qui se dissolvent dans les alcalis en donnant la même coloration rouge que l'hydronaphtoquinone, mais sans exiger l'intervention de l'air.

L'hydronaphtoquinone réduit à froid l'azotate d'argent et à l'ébullition le tartrate cupro-potassique. Soumise à l'action de la chaleur, elle se colore en brun violet déjà au-dessous de 100°, puis se transforme en une résine noire fusible à 180°.

L'hydronaphtoquinone paraît prendre naissance en vertu des équations suivantes, supposant l'existence d'un composé intermédiaire peu stable $C^{10}H^{12}O^4$:



J'ai essayé aussi d'obtenir l'alcool tétratmique $C^{10}H^8(OH)^4$ à l'état d'éther diacétique, par l'action de l'acétate d'argent ou de l'acétate de potasse, sur le corps $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Avec l'acétate d'argent, il n'y a pas de réaction au-dessous de 100°; avec l'acétate de potasse en présence de l'acide acétique cristallisable à 150°, il y a formation de chlorure de potassium, de matières résineuses insolubles dans l'eau, et d'une substance soluble dans ce liquide, mais qui, par l'évaporation lente de sa dissolution aqueuse, se présente sous l'aspect d'une masse brune, molle, de saveur amère, et qu'on n'a pu voir cristalliser.

Si l'on considère que le glycol naphthyrénique bichloré fournit, suivant les réactions, du naphtol chloré, du naphtol ou de l'oxynaphtol, on voit que les produits d'addition de la naphthaline

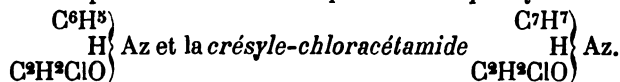
sont peu stables et passent facilement au groupement plus solide de la naphthaline. .

Naphtaline.....	C ¹⁰ H ⁸
Naphtol.....	C ¹⁰ H ⁷ ,OH
Naphtol chloré.....	C ¹⁰ H ⁶ Cl,OH
Oxynaphtol.....	C ¹⁰ H ⁶ (OH) ²

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

Action du chlorure de chloracétyle sur l'aniline et la toluidine;
par M. C. TOMMASI.

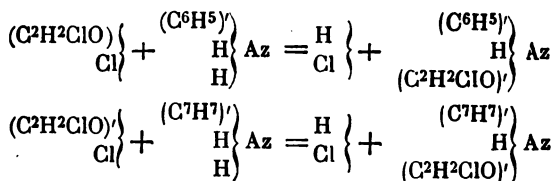
L'aniline et la toluidine peuvent, sous l'influence du chlorure d'acétyle monochloré, échanger un atome d'hydrogène contre un atome d'acétyle chloré, et donner naissance ainsi à deux nouveaux produits cristallisés qui sont : la *phényle-chloracétamide*



On obtient ces composés par un procédé tout à fait analogue à celui que j'ai indiqué pour la préparation de la chloracétyleurée (1).

La seule précaution à prendre, c'est de n'introduire l'aniline ou la toluidine que par petites quantités à la fois dans le chlorure d'acétyle monochloré refroidi. On emploie pour une molécule d'aniline ou de toluidine un peu plus d'une molécule de chlorure de chloracétyle.

Les réactions qui donnent naissance à la phényle-chloracétamide et à la crésyle-chloracétamide peuvent être représentées par les équations suivantes :



La phényle-chloracétamide cristallise en aiguilles fines du sein de sa solution aqueuse. Elle se dépose de l'alcool sous la forme de tables mamelonnées. Elle fond à 97°; à une température plus

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 243.

élevée, elle se sublime. L'éther et l'acide acétique la dissolvent en assez grande proportion. Les acides sulfurique et chlorhydrique la dissolvent aisément à chaud. L'acide azotique bouillant transforme la phényle-chloracétamide en un nouveau composé qui n'a pas encore été analysé.

L'analyse de la phényle-chloracétamide a donné les résultats suivants :

	Calcul (C^6H^4ClOAz)	I	Trouvé	II
Carbone.....	50,73.....	50,41.....	50,08	
Hydrogène.....	4,71.....	4,83.....	5,13	
Chlore.....	20,94.....	21,85.....	20,95	
Azote.....	8,26.....	8,01.....	8,42	
Oxygène.....	15,36.....	»	»	

La crésyle-chloracétamide cristallise en aiguilles prismatiques qui se subliment à 110° et fondent à 162° . Elle est insoluble dans l'eau bouillante. Les acides sulfurique et acétique la dissolvent faiblement à froid, en quantité assez notable à chaud. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique. La crésyle-chloracétamide, sous l'influence de l'acide nitrique, paraît se convertir en un dérivé nitré. La crésyle-chloracétamide a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	Calculé ($C^8H^{10}ClOAz$)	I	Trouvé	II
Carbone.....	58,85.....	58,83.....	59,07	
Hydrogène.....	5,44.....	5,62.....	5,57	
Chlore.....	19,31.....	19,16.....	19,14	
Azote.....	7,62.....	7,33.....	7,31	
Oxygène.....	8,75.....	»	»	

Ce travail a été fait à la Sorbonne, au laboratoire de chimie de M. Schützenberger.

Teinture sur laine en vert d'aniline ; par M. CH. LAUTH.

J'ai fait connaître, il y a dix-huit mois environ, un procédé de teinture sur laine en vert d'aniline. On sait que cette matière colorante, contrairement à la plupart des autres couleurs d'aniline, n'a pour la laine que fort peu d'affinité ; lorsqu'on teint de la laine sans préparation, dans une solution de vert, elle n'en fixe qu'une très-faible quantité. Divers fabricants ont proposé d'employer pour cette matière le procédé alcalin, qui donne de si excellents résultats pour

les bleus, mais, appliqué au vert, il est d'une réussite délicate.

Mon procédé consiste à préparer la laine dans un bain renfermant en dissolution de l'hyposulfite de soude et additionné d'acide ou d'un sel acide ; le soufre en émulsion dans l'eau se fixe sur la laine et la rend apte à tirer le vert. Il est convenable d'ajouter au bain de mordantage une petite quantité d'alun ou d'un sel de zinc, dont la présence est destinée à éviter l'énervement de la laine ; il est en effet singulier de voir l'action que le soufre des hyposulfites exerce sur cette fibre : elle devient molle, sans toucher, perd son élasticité et se rétrécit considérablement. Cela tient évidemment à l'introduction dans les tubes de la fibre du soufre mou et visqueux qui, comme on le sait, est un des caractères du soufre des hyposulfites.

La propriété singulière que possède ce soufre d'être mordant du vert n'est pas générale au soufre dans tous ses états.

Ainsi la dissolution sulfocarbonique de la fleur de soufre laisse la laine complètement incapable d'attirer en teinture ; il en est de même des polysulfures, quoiqu'à un degré moindre, parce que sans doute ils renferment toujours un peu d'hyposulfite.

Le mordant du vert est le soufre insoluble, le soufre électro-positif, l'expérience suivante le démontre : Lorsqu'on épuise par le sulfure de carbone une laine mordancée à l'hyposulfite, elle ne perd en aucune façon sa propriété d'attirer le vert, tandis qu'une autre laine imprégnée du sulfure de carbone, qui a servi à l'épuisement précédent et concentré par distillation ne se teint pas plus qu'une laine qui n'aurait subi aucune préparation.

Lorsqu'on opère avec soin et en prenant des proportions convenables d'hyposulfite, d'alun ou d'un sel de zinc et d'acide, on réussit à coup sûr et sans altération de la laine ; il est inutile d'ajouter que la laine doit être préalablement dégraissée et privée par un passage en acide chlorhydrique faible des composés métalliques qu'elle retient souvent à la suite de la filature ou du tissage ; si l'on ne prend pas ces précautions, la laine sortira plus ou moins brunie du bain de mordant par suite de la formation de sulfures métalliques.

La teinture se fait de la manière la plus simple, c'est-à-dire en manœuvrant la laine, mordancée et bien lavée, dans une dissolution de vert dans l'eau chaude ; on monte peu à peu jusqu'aux environs de 100°.

Lorsqu'on veut obtenir des verts plus jaunes, il convient d'ajouter au bain de l'acide picrique et un sel capable de faire monter

cette matière colorante, qui, comme on le sait, ne teint qu'en présence d'un acide ; comme d'autre part le vert ne teint pas en présence d'un acide, il y avait là une petite difficulté à vaincre. L'acétate de zinc permet de la tourner ; la présence de ce sel aisément décomposable suffit pour faire tirer l'acide picrique sans nuire à la teinture en vert. Il suffit d'ailleurs, si l'on voit que le vert ne monte pas assez, d'ajouter au bain un peu d'acétate de soude. Avec ces deux produits, acétate de zinc, acétate de soude, le teinturier peut à sa volonté produire des nuances bleues ou jaunes et par conséquent se servir indéfiniment de son bain, ce qui économise notablement le prix de revient.

Mon procédé s'applique également très-bien aux tissus mélangés laine et coton ; il suffit, après le mordantage de la laine, de passer une heure ou deux en sumac ; la teinture se fait comme d'ordinaire, en commençant à basse température. On peut aussi teindre d'abord la laine, puis passer en sumac et teindre le coton à froid.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la synthèse de la conicine ; par M. H. SCHIFF (1).

L'auteur a montré que la dibutyraldine $C^8H^{17}AzO$ dérivée de l'aldéhyde butyrique normale peut, en perdant les éléments d'une molécule d'eau, donner une base non oxygénée, présentant la composition et les caractères fondamentaux de la conicine. Le manque de matière n'avait pas permis de pousser plus loin un examen comparatif. Depuis, M. Grünzweig a fait voir que la conicine naturelle donne l'acide butyrique *normal* par oxydation. Le radical aldéhydique est donc le même et, s'il y a isomérisie, elle ne peut tenir qu'à la manière dont est fixé l'azote.

La synthèse de la conicine fut reprise, en partant de 300 gr.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 88. — 1873, n° 4.
Voir la 1^{re} partie : *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 184.

d'aldéhyde butylique. On obtint 24 grammes de conicine distillant de 165 à 175. Les réactions de la base artificielle avec les chlorures et autres sels métalliques, de l'iodure ioduré de potassium, de l'acide picrique, du tannin, sont les mêmes que pour la conicine naturelle. Le chlorure d'or, le nitrate d'argent et l'acide chlorhydrique présentent seuls de petites différences, différences qui ne peuvent pas être attribuées à des impuretés. La base artificielle bout à 168-170° (corrigé); Wertheim avait trouvé pour la base naturelle le point d'ébullition 163°5, sous une pression de 730^{mm}; après correction, ce point ne s'éloigne guère de 168°.

La densité de la conicine a été trouvée :

	Base naturelle.	Base artificielle.
à 0°	0,886	0,913.
à 15°	0,873	0,899.
à 90°	0,811	0,842.

La dilatation entre 0° et 90° est pour la base naturelle 1,091 et pour la base artificielle, 1,084.

La solubilité dans l'alcool et dans l'éther est la même pour les deux bases; la base artificielle dissout moins d'eau que la base naturelle.

La conicine naturelle possède une odeur un peu plus forte, mais qui se rapproche de celle de la base naturelle, après rectification sur des fragments de potasse.

La base naturelle dévie le plan de polarisation à droite (de 15.6 pour une longueur de 100 millim.) la base artificielle est inactive. L'action physiologique est la même.

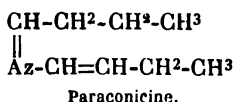
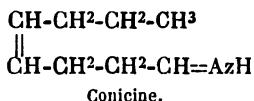
Les sels de conicine sont difficiles à obtenir cristallisés. Wertheim a pu obtenir le chlorhydrate naturel, en cristaux bien définis; l'auteur n'a pas pu obtenir de même le chlorhydrate artificiel, probablement à cause du mélange d'une petite quantité de la base $C^{16}H^{27}Az$ dont le chlorhydrate est incristallisable. Les chloroplatinates ne présentent pas de différences sensibles.

La conicine, naturelle ou artificielle, se dissout dans l'iodure d'éthyle; la solution se trouble après quelque temps et il se sépare à la surface une couche oléagineuse soluble dans l'eau. On sait, d'après MM. Kekulé et Planta, qu'il se forme ainsi avec la conicine naturelle un iodhydrate d'éthylconicine, dont la base libre fournit un iodure quaternaire indécomposable par la potasse.

Avec la conicine artificielle, on obtient immédiatement l'iodure d'un ammonium indécomposable par la potasse, mais donnant

par l'oxyde d'argent humide un hydrate d'ammonium. Il y a donc là une différence fondamentale entre les deux bases.

La base naturelle renferme encore un atome d'hydrogène substituable, tandis que la base artificielle, ou *paraconicine*, n'en renferme plus. Leur structure peut se représenter par les formules :



L'action de l'aldéhyde œnanthique confirme celle de l'iodure d'éthyle. L'auteur a montré autrefois que les deux corps se combinent avec élimination d'eau (1), ce qui n'a pas lieu avec la *paraconicine*.

L'*hydrate d'éthylparaconium* est un liquide très-amer, fortement alcalin et caustique. Il se combine à l'acide carbonique en donnant un sel sirupeux. La solution aqueuse de l'hydrate se décompose par la concentration, même dans le vide. Le chloroplatinate renferme $\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}^2\text{Cl}^2 \cdot 2\text{Az}(\text{C}^8\text{H}^{15})(\text{C}^2\text{H}^5)$. C'est un précipité cristallin un peu soluble; sa solution se décompose par la concentration en répandant une odeur butyrique et laissant une résine basique.

Les portions de la conicine artificielle brute, distillant à partir de 180° , renferment une base plus riche en carbone et moins riche en hydrogène. Cette base a été isolée à l'état de chloroplatinate qui a été purifié par précipitation fractionnée de sa solution alcoolique par l'eau. Ce chloroplatinate est résineux et est accompagné de chloroplatinate de *paraconicine* cristallisé.

D'après l'analyse, la nouvelle base renferme $\text{C}^{16}\text{H}^{27}\text{Az}$; elle dérive de la tétrabutyraldine par élimination de H^2O ; l'auteur la nomme *paradiconicine*. C'est un liquide oléagineux, de 0,915 de densité à 15° , bouillant vers 110° , un peu soluble dans l'eau, plus à froid qu'à chaud. Son odeur est moins stupéfiante que celle de la *paraconicine*. Sa solution aqueuse est faiblement alcaline. Elle donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc, soluble dans un excès de chlorure. Elle réduit faiblement le nitrate d'argent à chaud. Elle donne une coloration violette avec le chlorure

(1) La morphine paraît se comporter de même; mais le composé cristallin qui se forme est de l'œnanthylate de morphine, résultant d'une oxydation de l'œnanthol. (Note de M. Schiff.)

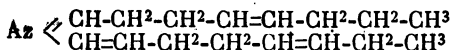
d'or, et est précipitée en jaune par l'iodure ioduré de potassium. Ses sels ne sont pas cristallisables. Le chloroplatinate est amorphe et soluble dans l'alcool étheré.

La paradiconicine agit sur l'économie comme la paraconicine; elle paraît même agir plus rapidement que cette dernière, au moins sur les grenouilles.

La paradiconicine donne immédiatement avec l'iodure d'éthyle un iodure d'ammonium quaternaire, dont l'hydrate est très-alcalin.

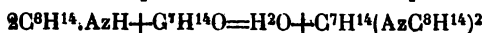
Traitée par l'œnanthol, elle ne donne pas lieu à une élimination d'eau. Elle ne renferme donc plus d'hydrogène remplaçable. Le dérivé éthylammonié paraît aussi se former sous l'influence de la potasse alcoolique.

La paradiconicine se produit aussi par l'action de la chaleur sur la paraconicine et il s'en forme de petites quantités chaque fois qu'on soumet cette dernière à une nouvelle distillation. Obtenue dans ces circonstances, elle est probablement identique à la précédente, cependant cette identité reste à démontrer. On peut représenter la structure de la paradiconicine par la formule :



La conicine naturelle, chauffée à 200°, se décompose en partie en donnant de l'ammoniaque et une base plus condensée, probablement isomérique avec la paradiconicine.

Le dérivé œnanthylque de la conicine est un liquide épais, sans caractères remarquables. Il est formé d'après l'équation :



Pour les considérations théoriques qui accompagnent et qui terminent ce travail, nous devons renvoyer au mémoire original.

**Action de l'acide azotique fumant sur l'acétochlorhydre ; par
M. A. COLLEY (1).**

L'acétochlorhydre, traitée par l'acide azotique, fournit une acétonitrose remarquable par sa belle cristallisation. Le produit brut de l'action du chlorure d'acétyle sur le glucose est chauffé dans un courant d'air sec, en élevant peu à peu la température jusqu'à 120°. On refroidit alors à 0° et on ajoute au produit quinze à vingt fois son poids d'acide azotique fumant, refroidi à 0°. On faci-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 436.

lite la dissolution par l'agitation, sans sortir la fiole du mélange réfrigérant. Après quelques heures, on sort le mélange de la glace et on le verse dans de l'eau glacée, en agitant vivement.

Il se dépose des flocons blancs qui se transforment peu à peu en une poudre fine et pesante. C'est l'acétonitrose impure; on la lave, on l'exprime et on la sèche dans le vide, enfin on la fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther.

La quantité du produit est d'autant plus grande que l'acide azotique se rapproche plus de la composition AzO^3H .

La solution éthérée ou alcoolique d'acétonitrose la laisse déposer en beaux cristaux incolores, prismes obliques ou grandes tables rhombiques. C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais assez peu à froid. Il est sans saveur. Chauffé, il brûle vivement, mais ne détone ni par la chaleur ni sous le choc. Il fond sans décomposition à 145° . Densité à $18^\circ = 1,3487$. Il dévie le plan de polarisation à droite : $[\alpha]_D = +159^\circ$.

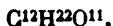
Chauffée à 100° , avec de l'eau ou de l'alcool, l'acétonitrose se saponifie et donne un corps réduisant le tartrate cupropotassique, noircissant par les alcalis, etc., ce qui indique que la molécule sucrée n'a pas été détruite. C'est l'acétochlorhydrose, dans laquelle le chlore a été remplacé par le groupe AzO^3 . Elle renferme, en effet, $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3)^4\text{AzO}^3$; c'est de la *tétracétomonitrose*. L'hydrogène naissant (fer et acide acétique) produit de l'ammoniaque, ce qui montre que ce corps est un éther nitrique et non un corps nitré.

**Sur le sucrate de chlorure de potassium; par
M. Ch. VIOLETTE (1).**

Le sucre forme avec le chlorure de potassium une combinaison en cristaux appartenant au type clinorhombique, présentant les angles caractéristiques des cristaux de sucre, angle des faces verticales du prisme = $100^\circ 40'$; angles des faces formant la zone parallèle à la petite diagonale : $131^\circ 27'$; $115^\circ 55'$; $140^\circ 25'$; $150^\circ 28'$; $131^\circ 18'$; $115^\circ 55'$; $140^\circ 20'$; $150^\circ 15'$. Cette combinaison est donc isomorphe avec le sucre. Sa formule est :

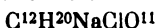


le sucre étant



(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 485.

La combinaison du sucre avec le sel marin est donc aussi



ce qui s'accorde avec les analyses de M. Peligot. Les nombres différents indiqués par M. Maumené proviennent d'un mélange isomorphe de sucrate et de sucre.

La combinaison $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{KClO}^{11}$ n'est point déliquescence. Elle se comporte sous l'influence de la chaleur un peu autrement que le sucre.

Faits relatifs à l'activité de l'oxygène provoquée par les oxydations lentes; par M. H. FUDAKOWSKI (1).

Les hydrocarbures du pétrole bouillant au-dessous de 100° (Densité = 0,67 à 0,68) (benzine du commerce), agités avec beaucoup d'air, absorbent l'oxygène à la manière de l'essence de térébenthine et donnent alors les réactions de l'ozone. Cette fixation exige quelques jours sous l'influence des rayons solaires; elle est beaucoup plus lente à lumière diffuse ou dans l'obscurité. Ces hydrocarbures aérés décomposent l'iodure de potassium, décolorent l'indigo, bleussent le gayac, etc. Ils enlèvent à la bilirubine la propriété de donner la bande d'absorption F. Agités avec de l'eau, ils fournissent de l'eau oxygénée.

Laissés longtemps en présence d'une grande quantité d'air, ces hydrocarbures actifs deviennent acides et communiquent leur acidité à l'eau. Celle-ci réduit alors le nitrate d'argent, ce qui paraît indiquer la présence d'acide formique.

Les mêmes hydrocarbures, soumis à l'action de l'ozone, ne décomposent pas directement l'iodure de potassium et ne fournissent pas d'eau oxygénée lorsqu'on les agite avec de l'eau, mais celle-ci devient acide (acide formique).

Si l'on abandonne à l'air pendant vingt-quatre heures ces hydrocarbures oxydés, même dans la lumière diffuse, ils deviennent actifs.

La benzine pure présente des phénomènes semblables; il en est de même du phénol, mais avec moins d'intensité.

Application de l'ozone concentré à l'étude de la chimie organique; Ozobenzine; par MM. A. HOUZEAU et A. RENARD (2).

Les faits signalés par les auteurs, du même ordre que ceux qui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 106, — 1872, n° 3,

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 572.

précédent, sont beaucoup plus frappants. Les expériences ont été faites avec l'ozone concentré obtenu à l'aide de l'appareil Houzeau.

Action de l'ozone sur la benzine. — En faisant réagir l'ozone concentré sur la benzine pure, on obtient des produits acides (acides formique et acétique), et il se dépose un corps solide, gélatineux, que les auteurs désignent provisoirement sous le nom d'*ozobenzine*. Desséchée dans le vide, l'ozobenzine se présente sous la forme d'un corps blanc amorphe éminemment explosible. Elle détone avec violence sous le choc ou par la chaleur. L'explosion de quelques décigrammes brise infailliblement les vitres de la pièce où elle a lieu ; l'expérience ne doit être faite qu'avec 3 à 5 milligrammes. L'ozobenzine est peu stable ; elle s'altère rapidement à l'air, dans l'acide carbonique ou dans le vide, en donnant d'abord un corps gluant, puis un liquide sirupeux jaunâtre, riche en acide acétique. L'eau la dissout en l'altérant. La solution brunit par les alcalis ; elle renferme les acides acétique et formique et un acide solide, très-soluble, brunissant par la potasse et réduisant à froid le nitrate d'argent. Il se forme en outre un corps neutre, doué d'une odeur agréable.

Action de l'ozone sur l'éthylène. — L'ozone très-concentré (renfermant 60 milligrammes d'ozone par litre d'oxygène) produit une explosion en arrivant sous une cloche remplie d'éthylène. Il y a une détonation à chaque bulle d'ozone : cette détonation est précédée de vapeurs blanches.

Action de l'ozone sur l'hydrure de méthyle. — Cette action paraît être nulle à la température ordinaire.

Sur l'acide cenanthylique ; par M. C. SCHORLEMMER (1).

L'auteur a obtenu par l'oxydation de l'alcool cenanthylique primaire, dérivé de l'heptane normal, un acide qu'il a regardé comme identique avec l'acide cenanthylique. M. Franchimont de son côté a réalisé, en partant de l'alcool heptylique normal, la synthèse d'un acide heptylique qu'il ne croit pas être identique à l'acide cenanthylique.

L'oxydation de l'cenanthol fournit un mélange de beaucoup d'acide cenanthylique avec de petites quantités d'acides bouillant à

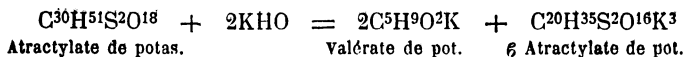
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 58. — 1873, n° 2.

une température plus élevée. L'acide cœnanthylique pur, séparé de ce mélange, bout à 222-224° (corrigé) sous une pression de 757^{mm}, et se concrétant en lamelles aciculaires à — 10°,5, comme l'acide de M. Franchimont; l'étude des sels est nécessaire pour affirmer l'identité. Quant à l'acide dérivé de l'heptane normal, et dont la préparation est longue et pénible, l'auteur n'a pas pu l'amener à l'état solide, et il se propose d'en préparer de plus grandes quantités pour l'étudier à fond.

Sur l'acide atractylique; par M. LEFRANC (1).

Soumis à l'action des alcalis, l'acide atractylique se comporte comme l'éther divalérosulfurique d'une espèce d'alcool à fonction mixte, l'*atractyline*. Chauffé avec de la potasse en fusion, celle-ci se transforme, avec dégagement d'hydrogène, en une substance solide, de nature phénolique, sous la forme de sel potassique et mélangé de sulfate.

La saponification de l'acide atractylique, ou *atractyli-divalérosulfurique*, peut se faire en deux phases. Dans la première, l'acide valérique seul est enlevé et il reste de l'acide β *atractylique* ou *atractyli-disulfurique*, donnant des sels neutres à 3 atomes de métal et des sels acides à 2 atomes de métal :



L'*atractyline* présente un aspect gommeux; elle est inodore, possède une saveur sucrée spéciale; elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle est légèrement acide et forme avec les bases des combinaisons solubles, instables à 100°. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune d'or, qui, par une faible élévation de température, vire au rouge pourpre, puis au bleu violacé. Cette réaction est caractéristique pour les atractylates.

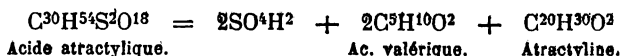
L'acide azotique froid dissout l'*atractyline*; à chaud, il se forme un produit xanthopicroïque. Bouillie avec les acides étendus, elle donne lieu à des phénomènes de déshydratation comparables à ceux que présente la salicine.

La potasse étendue la dédouble en une substance cristallisée

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 438.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 490.

(*atractilgénine*) et en une sorte de matière sucrée noir phloroglucique. La formation de l'*atractyline* a lieu suivant le dédoublement :



Sur la synthèse des acétones; par MM. S. GRUCAREVIC et V. MERZ (1).

Le chlorure de benzoyle, chauffé avec de la naphthaline et du fer ou du zinc, dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. Le produit donne par la distillation fractionnée une quantité notable de *naphtylphénylacétone* bien cristallisée, fusible à 75°.

On peut, par des réactions analogues, réaliser la synthèse d'autres acétones.

Sur l'acénaphène et l'acide naphthalique; par MM. Arno BEHR et W. A. van DORP (2).

En fractionnant de 5 en 5° les portions du goudron de houille, distillant de 250 à 300°, et exposant au froid ces diverses portions, on voit celles qui ont passé de 265 à 280° abandonner des prismes aplatis durs d'*acénaphène*, comme l'a déjà montré M. Berthelot. En débarrassant ces cristaux de leurs eaux-mères et les dissolvant dans l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement l'acénaphène pur en longues aiguilles fusibles à 94-96° et bouillant à 267-269° (non corrigé).

L'acénaphène est attaqué par un mélange de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et d'acide sulfurique; après une ébullition de trois heures, il se forme une poudre rougeâtre qu'on épuise par l'alcool bouillant et qu'on soumet à la sublimation. On obtient ainsi des lamelles rougeâtres, fusibles à 266°; ce corps est soluble dans les alcalis bouillants et précipitable de nouveau par les acides en aiguilles déliées. C'est un acide bibasique $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^4$ perdant H^2O à 140°, sans fondre, et renfermant alors $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^3$.

Le sel potassique $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^4\text{K}^2 + 2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ est précipité par l'alcool, de sa solution aqueuse, en lamelles nacréées perdant $2 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ à 170°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 60. — 1873, n° 2.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 60. — 1873, n° 2.

Le sel de baryum $C^{12}H^6O^4Ba + H^2O$ s'obtient par double décomposition en lamelles brillantes, perdant H^2O à 160° .

Le sel calcique, distillé avec un excès de chaux, donne de la naphthaline. Cet acide est donc un acide *naphthaline-dicarboxylique* $C^{10}H^6(COOH)^2$; il se dédouble facilement en eau et anhydride, à la manière de l'acide phtalique. Il est tout à fait différent de l'acide dérivé de la dicyanonaphthaline. Les auteurs lui donnent le nom d'acide *naphthalique*. L'acénaphène $C^{12}H^{10}$, que MM. Berthelot et Bardy ont pu former par la décomposition de l'éthynaphthaline au rouge, peut être envisagé comme de la *vinyle-naphthaline*



ou comme renfermant $C^{10}H^6 < \begin{smallmatrix} CH^2 \\ \overline{} \\ CH^2 \end{smallmatrix}$; les auteurs se prononcent pour cette dernière formule comme s'accordant mieux avec la synthèse de l'acénaphène et avec sa transformation en acide dicarboxylique.

Synthèse de la naphthaline; par M. B. ARONHEIM (1).

Lorsqu'on dirige les vapeurs de bromure de phénylbutylène $C^{10}H^{12}Br^2$ sur de la chaux portée au rouge sombre, il se dégage de l'hydrogène et il distille un liquide oléagineux se concrétant par le refroidissement. Ce corps présente tous les caractères de la naphthaline, dont la formation s'explique par l'équation



On obtient également de la naphthaline en décomposant au rouge le produit brut de l'action de la potasse alcoolique sur le bromure de phénylbutylène, c'est-à-dire l'hydrocarbure $C^{10}H^{10}$.

On a donc réalisé ainsi la synthèse de la naphthaline, le phénylbutylène étant lui-même obtenu par voie synthétique (2).

De l'action de la chaux sodée sur les quinones; par M. C. GRAEBE (3).

Lorsqu'on fond avec la potasse la quinone de l'hydrocarbure isomérique de l'anthracène, que l'auteur a fait connaître récem-

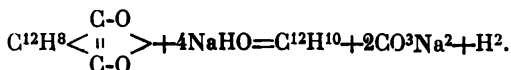
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 67. — 1873, n° 2.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 258.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 63. — 1873, n° 2,

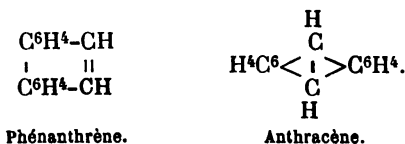
ment, on obtient du diphényle. Ce dernier se produit en proportions théoriques par l'action de la chaux sodée au rouge. Cette réaction peut servir à approfondir la constitution de certains hydrocarbures.

La quinone du *phénanthrène* (1) fut mélangée avec 15 fois son poids de chaux sodée pure dans un tube à combustion, puis chauffée au rouge vif. Il se déposa dans la partie antérieure du tube un produit cristallin qui était du diphényle presque pur :

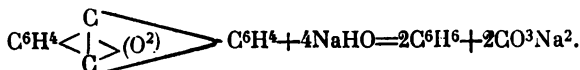


Il était accompagné d'un corps bouillant à une température plus élevée, probablement l'acétone $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} > \text{CO}$ de MM. Ostermayer et Fittig. L'auteur envisage en conséquence le phénanthrène comme du diphényle dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe diatomique (- CH = CH -).

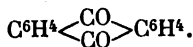
L'*anthraquinone*, traitée de même, fournit de la benzine avec des traces seulement de diphényle; ceci montre que, dans l'anthracène, les deux noyaux benzine ne sont pas directement unis, ce qui a lieu au contraire dans le phénanthrène. Ces hydrocarbures peuvent s'écrire :



La production de la benzine par l'anthraquinone a lieu d'après l'équation :



L'anthraquinone se comporte donc comme une acétone double



Les expériences avec les quinones du chrysène et du pyrène ont

(1) Tel est le nom donné par M. Fittig, et adopté par l'auteur, pour l'isomère de l'anthracène découvert simultanément par MM. Fittig et Ostermayer et par MM. Graebe et Glaser.

conduit à des résultats moins satisfaisants, surtout faute de matière.

Le chrysoquinone a fourni un corps solide, bouillant au-dessus de 340° , cristallisable dans l'alcool en lamelles. Sa composition répond le mieux à la formule $C^{16}H^{12}$. Si telle est réellement sa composition, la réaction se passe comme pour le phénanthrène.

L'hydrocarbure fourni par la pyroquinone n'a pas encore été étudié.

Sur quelques dérivés azotés de l'anthraquinone ; par MM. R. BOETTGER et Th. PETERSEN (1).

Les auteurs ont montré précédemment que l'action de l'acide nitrosulfurique sur l'anthraquinone donne une dinitranthraquinone correspondant à l'alizarine par la position des deux groupes AzO^2 . Ils ont réussi à obtenir le dérivé mononitré par l'action directe de l'acide azotique et en ont étudié quelques dérivés.

α Mononitranthraquinone $C^{14}H^7(AzO^2)O^2$. — On dissout l'anthraquinone dans 10 à 12 fois son poids d'acide azotique de 1,50 de densité, et l'on fait bouillir pendant 30 à 45 minutes. On verse ensuite la solution dans de l'eau froide et on lave les flocons qui se déposent. La nitranthraquinone desséchée forme une poudre électrique ; elle se sublime en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 230° . Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans l'éther acétique, la benzine, le chloroforme et l'acide acétique. Elle cristallise dans ce dernier dissolvant en fines aiguilles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique, avec une coloration brunâtre, ainsi que dans l'aniline (cette dernière dissout en général les dérivés de l'anthracène), à laquelle elle peut se combiner en donnant une matière colorante rouge, soluble dans l'éther acétique et dans l'acide acétique. Enfin, elle cristallise dans la nitrobenzine en prismes orthorhombiques.

L'acide nitrosulfurique la transforme en dinitranthraquinone. Fondue avec de la potasse, elle donne une quantité considérable d'alizarine.

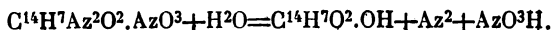
α Monamidanthraquinone $C^{14}H^7(AzH^2)O^2$. — La nitranthraquinone, chauffée avec une solution concentrée de sulfhydrate de sodium, donne une liqueur verte devenant bientôt violette et lais-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 16. — *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 367 et 461.

sant déposer des flocons rouges. Après une ébullition prolongée, on étend d'eau, on laisse refroidir et on lave le produit qui se sépare.

L'amidanthraquinone constitue une poudre rouge-brique sublimable en aiguilles rhombiques de même couleur, fusibles à 256°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'éther acétique, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique. Elle cristallise dans ce dernier dissolvant. Elle ne paraît pas se combiner aux acides. La fusion avec la potasse ne donne que très-peu d'alizarine.

Azotate d'α diazo-anthraquinone $C^{14}H^7Az^2O^3.AzO^3$. Lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux à travers une solution éthérée de l'amide, celle-ci se décolore, et il se dépose une poudre rose ayant la composition ci-dessus. Ce composé se dissout difficilement dans l'eau, avec une coloration rougeâtre passant au brun par l'addition de potasse ; il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther, déflagrant par la chaleur. L'ébullition avec l'eau en dégage de l'azote et fournit un précipité floconneux brun. Ce nouveau corps se sublime en aiguilles aplaties, d'un jaune d'or, fusibles à 202°, et constituant l'oxyanthraquinone récemment décrite par MM. Graebe et Liebermann. L'action de l'eau se représente par l'équation.



Le dérivé azoïque de la diamidanthraquinone ne fournit de l'alizarine (dioxyanthraquinone) que par sa fusion avec la potasse.

Action de l'acide sulfurique sur l'α mononitranthraquinone. Lorsqu'on chauffe à 200° une solution de nitranthraquinone dans 10 à 12 parties d'acide sulfurique, il se dégage un peu d'acide sulfureux, et la solution brune, versée dans l'eau, lorsqu'il ne se produit plus d'acide sulfureux, abandonne des flocons violets qu'on purifie par des lavages et par dissolution dans l'alcool.

On obtient ainsi une poudre couleur fleur de pêcher, fusible en un liquide rouge et se sublimant à 240° en aiguilles roses. Ce composé, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, la benzine. Il est soluble dans l'acide sulfurique et dans les alcalis. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque. L'acide azotique le brunit ; à l'ébullition, il le dissout avec une coloration jaune ; l'eau ajoutée à

la solution en précipite un corps nitré soluble dans les alcalis et donnant de l'alizarine par la fusion avec la potasse.

Ce composé a pour formule $C^{28}H^{16}Az^2O^6$; on peut l'envisager comme de l'*imidhydroxylantraquinone*.



La *dinitronaphtaline*, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, donne, comme on sait, de la naphtazarine.

Les auteurs ont pu obtenir la dinitranthraquinone α par l'action directe de l'acide azotique concentré sur l'antraquinone ou sur son dérivé mononitré. Il faut pour cela employer de l'acide de 1,52 de densité et prolonger l'ébullition pendant plusieurs heures.

Extraction de la digitaline cristallisée; par M. NATIVELLE (1).

Lorsqu'on traite la digitale par l'eau pour en extraire le principe actif, elle est loin d'être épuisée. Le résidu, encore fortement amer, contient le principe cristallisable, uni à un autre principe amer incristallisable (*digitaline amorphe*), et un autre corps cristallisé que l'auteur nomme *digitine*. Quant au corps extrait par l'eau, il est amorphe, l'auteur le nomme *digitaléine*.

Voici la marche que suit l'auteur pour extraire ces principes :

1000 p. de digitale en poudre grossière sont humectées par 1000 parties d'eau tenant 250 p. d'acétate de plomb en dissolution. Après douze heures, on y ajoute 80 p. de bicarbonate de soude en poudre. Après douze autres heures, on épuise le mélange dans un appareil de déplacement par de l'alcool à 50 centièmes. On obtient environ 5000 p. de liqueur dont on chasse l'alcool et qu'on évapore ensuite au volume de 1000 p. Après refroidissement, on étend ce résidu de trois fois son poids d'eau. Il se sépare une matière poisseuse jaunâtre, très-amère, renfermant la digitaline cristallisée, la digitaline amorphe et la digitine; celle-ci apparaît dans la masse en petits cristaux brillants. Après vingt-quatre heures, on décante la liqueur surnageante, qui renferme la digitaléine et qu'on traite à part. On redissout la matière solide (dont on obtient environ 50 parties) dans 1000 p. d'alcool bouillant, à 60 centièmes; par le refroidissement, une partie de la digitine cristallise sur les parois du ballon. On verse dans la liqueur une

(1) *Répertoire de Pharmacie*, t. xxviii, p. 169 et 210.

solution de 5 p. d'acétate de plomb dans 10 p. d'eau chaude, que l'on étend de son volume d'alcool. On filtre, et à la liqueur filtrée on ajoute une solution chaude de 3 p. de phosphate de soude dans 10 p. d'eau. On filtre de nouveau, on chasse l'alcool et l'on concentre jusqu'à réduction à 100 p. La matière poisseuse se sépare de nouveau, mais plus pure que la première fois. On la redissout dans l'alcool à 60 centièmes et on abandonne la solution au froid. La digitine cristallise d'abord, puis, après quelques jours, apparaissent des cristaux radiés jaunâtres de digitaline. On lave ces cristaux à l'alcool faible, puis on les redissout à chaud dans l'alcool à 90° et l'on fait bouillir quelques minutes avec du noir animal; on distille alors tout l'alcool et on reprend le résidu par le chloroforme pur qui dissout la digitaline cristallisée et laisse la digitine. On recommence cette série d'opérations jusqu'à ce que la digitaline soit blanche. (On en obtient 1 partie pour 1000 de digitale.)

La *digitaline cristallisée* est en courtes aiguilles groupées autour d'un même axe, déliées et très-légères. Elle est très-amère, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 90 centièmes et froid, moins soluble dans l'alcool absolu. Elle cristallise par refroidissement. Le chloroforme est son meilleur dissolvant. Le chloral anhydre la dissout avec une teinte rosée. Elle est insoluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Elle devient très-électrique lorsqu'on la chauffe à 100°. Les acides la dissolvent en donnant les colorations suivantes : Acide chlorhydrique : coloration jaune passant au vert. Acide sulfurique : coloration verte devenant rouge groseille au contact des vapeurs de brome; acide azotique : coloration jaune après quelque temps. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, brunit, se boursoufle et disparaît entièrement. La digitaline cristallisée est exempte d'azote. Elle renferme C=51,33; H=6,85; O=41,82 (1).

La *digitaline amorphe* se trouve dans les premières eaux-mères de la digitaline cristallisée. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et en partie seulement dans le chloroforme.

La digitaléine se retire de la liqueur d'où s'est déposée la matière poisseuse renfermant la digitaline. On la précipite par

(1) Cette composition correspond assez exactement à $C^5H^{80}O^3$, ou à un multiple de cette formule.

une solution de tannin, après addition de phosphate de soude. Le tannate est de nouveau décomposé par l'oxyde de mercure, et la solution évaporée à sec est reprise par de l'alcool fort qui dissout la digitaléine et l'abandonne à l'état de pureté par l'évaporation. La digitaléine est soluble en toute proportion dans l'eau. C'est une poudre blanche, sans odeur, d'une amertume âcre. Elle donne avec les acides les réactions de la digitaline cristallisée. Elle est exempte d'azote et renferme $C = 54,72$; $H = 9,21$; $O = 36,06$.

La *digitine* est en fines aiguilles nacrées blanches, dépourvue de saveur et sans valeur médicale. La digitale en fournit environ quatre pour mille. On la purifie par dissolution dans l'alcool bouillant, à 80 centièmes, avec addition de noir animal; par le refroidissement, elle se dépose en cristaux incolores. La digitine est neutre, exempte d'azote. Elle est moins soluble dans l'alcool que la digitaline, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme froid, à peine soluble dans l'eau. L'acide sulfurique la dissout avec une teinte rouge groseille devenant jaune par l'addition d'eau. L'acide azotique la dissout sans coloration. L'acide chlorhydrique la dissout incomplètement, sans réaction; l'addition d'eau la précipite. Chauffée sur une lame de platine, elle fond sans se colorer, répand des vapeurs d'une odeur différente de celle de la digitaline cristallisée, et disparaît sans résidu.

Recherches sur la picrotoxine; par M. H. BOEHNKE-REICH (1).

La picrotoxine qui a servi à ces recherches fut soumise à des cristallisations fractionnées dans l'eau. Il se déposa d'abord des aiguilles étoilées blanches; les cristaux suivants étaient moins blancs et moins nets. Les derniers seulement (la 4^e portion) renfermaient un peu d'azote. Toutes ces portions réduisent les liqueurs alcalines de cuivre et l'azotate d'argent. Cette réaction a conduit l'auteur à rechercher si la picrotoxine est susceptible de dédoublement. Elle fut traitée pendant longtemps par de l'acide sulfurique étendu, à 100°. La solution filtrée réduisait l'oxyde de cuivre et était colorée en brun par la potasse; neutralisée incomplètement par la chaux et évaporée à sec, elle donna un résidu qui céda à l'alcool étheré un acide énergique à saveur amère. La partie insoluble dans l'alcool étheré réduisait l'oxyde de cuivre et le sous-

(1) *Archiv für Pharmacie* (3), t. 1, p. 498. — *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 69.

nitrate de bismuth. La fermentation du produit n'a fourni que des résultats douteux.

La picrotoxine paraît former une combinaison très-instable avec l'ammoniaque.

L'oxydation de la picrotoxine par l'oxyde puce de plomb fournit une matière résineuse soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-amère, réduisant l'azotate d'argent, mais non l'oxyde de cuivre.

L'auteur nomme ce produit *acide picrotoxique* et lui assigne la formule $C^{10}H^{16}O^6$ (notation atomique), la picrotoxine elle-même renfermant, d'après ses analyses, $C^{10}H^{12}O^4$. Cet acide résulte donc d'une fixation d'eau et non d'une oxydation. D'après l'analyse du sel de baryte, cet acide renfermerait $C^{20}H^{28}O^{10}$.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Barth, qui a trouvé pour la picrotoxine la formule $C^{12}H^{14}O^5$, et pour l'acide formé sous l'influence de l'acide sulfurique, la formule $C^{12}H^{16}O^6$, le se barytique étant $(C^{12}H^{17}O^7)^2Ba$; les formules de M. Barth sont appuyées par l'étude des dérivés de substitution (1).

Analyse de l'agaric fétide; par M. SACC (2).

Les champignons qui avaient cru dans une forêt de chênes avaient été recueillis par un temps très-sec; ils avaient perdu une partie de leur eau, ce qui les rendait assez flasques. L'analyse a fourni les résultats suivants :

Eau.....	67,20.
Maunite.....	0,60.
Acide pectique.....	0,09.
Fibrine.....	4,66.
Bassorine.....	1,55.
Ligneux.....	20,09.
Mat. grasses, colorantes et odorantes.....	0,68.
Cendres.....	5,13.
	100,00

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 388. — 1864.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 505.

CHIMIE AGRICOLE.

Action de l'acide sulfureux sur les plantes; par M. J. SCHROEDER (1).

Voici les conclusions auxquelles est arrivé l'auteur :

L'air mélangé d'acide sulfureux cède ce gaz aux feuilles. L'acide sulfureux est fixé en grande partie par les principes minéraux, soit qu'il se transforme immédiatement en acide sulfurique, soit que cette oxydation ne se produise que plus tard.

Cette absorption d'acide sulfureux a pu être constatée sur des rameaux ayant séjourné dans un air qui ne renfermait pas plus de 1/5000 d'acide sulfureux. A égalité de surface, les conifères absorbent moins d'acide sulfureux que les plantes à feuilles plates; aussi sont-ils moins influencés par cet agent.

Les deux faces d'une feuille absorbent la même quantité d'acide sulfureux; mais la désorganisation résulte surtout de l'absorption par la face inférieure, ce qui s'explique par ce fait, que c'est surtout par cette face que s'effectue la transpiration des feuilles, et que l'acide sulfureux nuit à l'évaporation de l'eau et par suite à la circulation de la sève. La lumière augmente cette influence de l'acide sulfureux.

Les faits précédents paraissent en partie en contradiction avec l'observation que les conifères souffrent davantage des émanations sulfureuses des usines que les plantes à feuilles larges. Cela tient à ce que les conifères subissent toute l'année l'action de ces émanations, tandis que les autres arbres renouvellent leurs feuilles d'une année à l'autre.

Action du gaz d'éclairage sur la végétation (2).

Les expériences faites au jardin botanique de Berlin ont porté sur un érable et sur deux tilleuls de 3 1/2 à 5 1/2 pouces de diamètre. Le gaz arrivait à 3 ou 4 pieds des arbres par des tuyaux enfouis à 2 1/2 pieds dans le sol et se partageant en deux branches. L'un des tilleuls recevait 50 pieds cubes de gaz par jour; les deux autres arbres, 100 pieds cubes. Les expériences avaient commencé le

(1) *Landwirtsch. Versuchs-Stationen*, t. xv, n° 5.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvi, p. 335.

7 juillet, et à la fin de septembre ces arbres avaient perdu toutes leurs feuilles, tandis que les arbres non soumis au gaz étaient encore parfaitement verts. On trouva les racines complètement mortes; les ramifications plus anciennes des racines avaient souffert à leurs extrémités. Le 7 janvier suivant, l'expérience fut arrêtée sur deux des arbres et continuée sur un tilleul. Malgré cela, l'érable avait péri, et les deux tilleuls ne tardèrent pas à périr également. D'autres expériences ont montré qu'une quantité de gaz de 25 pieds cubes, répandue journellement dans 576 pieds cubes de terre, suffit pour faire périr rapidement les arbres de toute essence, et cela d'autant plus vite que la couche supérieure du sol est plus compacte.

Sur le sulfozone; par M. Chandler ROBERTS (1).

L'auteur donne le nom de *sulfozone* à de la fleur de soufre imprégnée d'acide sulfureux, et recommande son emploi comme désinfectant et comme moyen de destruction des parasites des végétaux. Le soufre pulvérisé ne tue pas ces parasites, mais bien la fleur de soufre imprégnée d'acide sulfureux. Le sulfozone, dont la préparation n'est du reste pas indiquée, est quatre à cinq fois aussi actif que la fleur de soufre seule; il peut même devenir dangereux pour les plantes, si on l'emploie à l'état concentré.

Sur une espèce de haricot riche en matière grasse et originaire de la Chine; par M. A. STÖCKHARDT (2).

Ces haricots, comme le lupin, contiennent peu ou point d'amidon et une quantité notable de matières grasses. Ils renferment même beaucoup plus de substances huileuses que les lupins (de 16 à 20 %). Ils servent à faire une huile particulière, et le tourteau fournit une sorte de fromage. (Matières albuminoïdes 38 %.)

Sur l'absorption des corps humiques par les plantes; par M. W. DETMER (3).

L'absorption de l'acide humique et des humates par les racines des plantes ou par les spores d'une algue ne s'effectue pas,

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, t. xxvi, p. 1564.

(2) *Chemischer Ackersmann*, 1872, p. 122.

(3) *Versuchs-Stationen*, t. xv, p. 284 et *Chemie soc.*, t. x, p. 1038.

ces substances étant colloïdes. L'acide crénique, au contraire, passe à travers des membranes et a été absorbé par les jeunes racines d'un pois. Ce sont donc des produits de l'oxydation de l'acide humique qui passent dans les plantes.

Action du charbon sur les matières organiques azotées ;

par M. E.-C.-C. STANFORD (1).

L'auteur prouve que le charbon, mêlé aux matières organiques azotées, telles que l'urine, les excréments, etc., n'en provoque pas, comme on le croyait, l'oxydation rapide et n'accélère pas la formation des nitrates. Au contraire, l'azote paraît retenu (on sait que les matières sont alors presque entièrement désinfectées), et s'il s'échappe quand on dessèche la masse, c'est à l'état d'ammoniaque.

Sur le dosage de l'acide phosphorique dans la terre arable ;

par M. P. de GASPARI (2).

La recherche de l'acide phosphorique dans la terre arable est considérée à juste titre comme une des plus délicates de la chimie agricole, et nous croyons devoir signaler au lecteur le procédé auquel s'est arrêté M. P. de Gasparin, après des études minutieuses.

L'auteur ne considère comme rigoureux que l'emploi du nitromolybdate d'ammoniaque. Ce procédé a cela de particulier qu'il devient inapplicable dès qu'il s'agit de procéder à un dosage considérable d'acide phosphorique, à cause de la masse énorme de réactif à employer. En effet, pour que le nitromolybdate d'ammoniaque sépare tout l'acide phosphorique dans une liqueur acide, il faut que le poids de l'acide molybdique engagé soit quarante fois plus fort que celui de l'acide phosphorique à précipiter ; aussi l'auteur exécute-t-il le dosage sur de faibles quantités, 20 gr. de terre si elle appartient à un diluvium et 10 gr. seulement si elle provient d'un terrain volcanique.

Préparation des réactifs. — L'acide molybdique du commerce est maintenu pendant 24 heures au moins au bain-marie, avec

(1) *Journ alog the chem. Soc.*, t. XI, p. 14. — 1873.

(2) *Agrologie. Traité de la détermination des terres arables dans le laboratoire.* Bouchard-Huzard, 1872.

de l'acide azotique étendu. A la fin de la digestion, on pousse l'évaporation jusqu'à ce que la masse soit sèche et ne donne plus que des traces d'acide nitrique. Si l'on agit sur 10 gr. d'acide molybdique on le redissout dans 40^{cc} d'ammoniaque caustique à 26 degrés. On a préparé dans un grand verre à expériences 150^{cc} d'un liquide contenant 80^{cc} d'acide azotique à 40 degrés et le reste en eau distillée. On verse la dissolution molybdique ammoniacale, filtrée au besoin dans la liqueur azotique, peu à peu et en agitant constamment. Après un repos de huit jours, qui a pour effet de séparer des traces d'acide phosphorique, le liquide peut être employé.

M. de Gasparin a remarqué que les sels fixes employés au dosage de l'acide phosphorique en renferment parfois des traces sensibles, aussi il conseille de préparer à l'avance la liqueur magnésienne qui doit servir à la précipitation. Il dissout 10 gr. de sulfate de magnésie, 10 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque dans 40^{cc} d'ammoniaque caustique, à 26 degrés, allongés de 80^{cc} d'eau distillée; 5^{cc} de ce liquide suffisent à précipiter 0^{gr}, 1 d'acide phosphorique, c'est-à-dire une quantité très-supérieure à celle que contient d'ordinaire l'échantillon de 20 gr. d'une terre arable.

Exécution du dosage. — Muni de ces deux réactifs, l'analyste prend dans l'étuve à 80° la terre finement pulvérisée, et pèse à la balance de précision un échantillon de 20 gr. s'il s'agit d'un diluvium ou d'une alluvion ordinaire, de 10 gr. s'il s'agit d'un sol volcanique. Cet échantillon, placé dans une capsule de porcelaine, est imbibé fortement d'acide azotique et placé sur le bain de sable; quand il n'émet plus de vapeurs acides, il est calciné à feu nu; le produit de la calcination, détaché de la capsule, est pulvérisé de nouveau et calciné dans un creuset de platine: on se débarrasse ainsi des matières organiques, on rend l'oxyde de fer et la plus grande partie de silicate inattaquables par les acides; on verse ensuite le contenu du creuset dans la capsule, et la masse est mise en digestion avec de l'acide azotique étendu ou filtré après vingt-quatre heures, après avoir lavé le filtre à l'acide azotique étendu pour être certain de le débarrasser des traces d'acide phosphorique qu'il peut renfermer. On lave minutieusement le filtre à l'eau distillée froide, et le liquide recueilli est mis en évaporation dans une capsule au bain-marie. Cette opération est et doit être longue, car il s'agit de réduire le liquide à un volume de 20^{cc} et de ramener l'acide phosphorique à l'état tribasique que

la calcination lui aurait fait perdre, si toutefois il existait à cet état dans le sol. Il faut donc, au besoin, ajouter de l'acide azotique dilué, de manière que la durée de l'opération soit au moins de vingt-quatre heures.

Il arrive parfois, si la terre est très-calcaire, que pendant l'évaporation au bain-marie il se fasse un dépôt de silice en gelée, due à l'action de la chaux sur la silice pendant la calcination; on doit alors filtrer de nouveau, laver le filtre et évaporer pour ramener à 20 °; on y ajoute 20 ° de nitromolybdate d'ammoniaque. Le mélange jaunit rapidement et bientôt il se précipite, au fond du vase et sur les parois, une poudre jaune qui est du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Avec un peu de pratique on reconnaît immédiatement l'importance du précipité, et s'il paraît plus abondant que dans les moyennes des analyses, il est prudent d'ajouter encore 10 ° de nitromolybdate d'ammoniaque, afin de s'assurer des résultats complets. On filtre après vingt-quatre heures, et, la filtration achevée, on lave avec le nitromolybdate d'ammoniaque; si on n'avait employé qu'une quantité insuffisante de réactif, on verrait se former dans le liquide un nouveau précipité qu'on ajouterait à celui qui a déjà été recueilli. Le précipité est redissous sur son filtre à l'aide de l'ammoniaque caustique étendue de trois fois son volume d'eau, on verse dans le liquide le réactif au sulfate de magnésie à la dose de 5 °, il se manifestera bientôt un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui sera filtré après vingt-quatre heures, puis calciné.

M. de Gasparin a analysé par cette méthode un grand nombre de sols. Le plus riche renferme, pour 100 gr., 0^{gr},620 d'acide phosphorique; il a été recueilli le long d'une route allant de Catane à l'Etna; le plus pauvre, renfermant 0,037 d'acide phosphorique, est un sable granitique d'Annonay.

L'auteur a rencontré l'acide phosphorique dans tous les terrains qu'il a étudiés; les granits, les gneiss, les calcaires, les dolomies en contiennent, les sols volcaniques en présentent une proportion énorme. Les sols d'alluvion ou les sols lavés périodiquement par les eaux sont assez pauvres; en général, la proportion que renferment les sols de même formation présente une constance remarquable; dans les sols calcaires du midi de la France le dosage varie de 0^{gr},045 à 0^{gr},055 sans sortir de ces limi-

tes; le terrain des gneiss de l'Auvergne présente exactement la même proportion.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la trompe du verre et, en particulier, sur les larmes bataviques; par M. V. de LUYNES (1).

La rupture qui se produit dans les larmes bataviques au moment où l'on en brise la queue, a été attribuée à l'état de dilatation forcée de la masse intérieure. Les expériences de M. de Luynes tendent à prouver, au contraire, que l'effet produit est dû principalement à l'état particulier des couches extérieures et que les couches inférieures ne jouent qu'un rôle secondaire.

En suspendant une larme batavique au-dessus d'une capsule de platine renfermant de l'acide fluorhydrique, de manière que l'extrémité de la queue plonge dans l'acide, celle-ci peut se dissoudre sans occasionner de rupture. Mais, si l'acide touche l'origine du col, l'équilibre est toujours rompu et la larme se brise en une foule de fragments. Si c'est la partie large de la pièce qui plonge dans l'acide, elle se dissout peu à peu sans amener de rupture. Si l'on arrête l'expérience à différentes périodes de la dissolution, on reconnaît que le noyau adhérent à la queue ne présente plus les propriétés de la larme primitive, ce qui montre que la masse intérieure n'intervient pas dans le phénomène.

Toutes les fois que l'origine du col de la larme est préservé, la désagrégation n'a pas lieu.

On sait que le verre trempé reste plus dilaté que s'il avait été lentement refroidi; les couches extérieures de la larme sont donc plus fortement dilatées que les couches intérieures, qui se sont refroidies plus lentement. On peut donc considérer la larme comme formée de couches de verre inégalement trempées et très-dilatées. Toutes ces couches soudées entre elles viennent se réunir à l'origine du col et en détruisant ce col, ce point de résistance commun disparaît et tout le système se désagrège. Lorsqu'on use la larme par le gros bout, l'explosion a toujours lieu lorsqu'on est arrivé à peu près à la moitié de l'épaisseur, parce qu'on rend ainsi

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 346.

libres à une autre extrémité les couches inégalement trempées.

Si l'on attaque par l'acide fluorhydrique la queue de larmes encastées par le gros bout dans du plâtre, les fragments résultant de la rupture constituent, par leur groupement, une série d'assemblages coniques emboîtés les uns dans les autres et ayant leurs sommets dirigés vers la queue. En sciant la larme par le gros bout ces sommets sont dirigés en sens inverse, et si l'on scie par le milieu on trouve les sommets dirigés dans les deux sens.

Des phénomènes analogues se présentent quelquefois avec les grosses baguettes de verre, qui se trempent naturellement par leur refroidissement à l'air pendant leur fabrication. En chauffant l'extrémité d'une de ces baguettes, il arrive quelquefois qu'elles se brisent dans toute leur longueur en présentant la cassure conique en aiguilles.

Les masses de verre qui restent aux extrémités des cannes au moyen desquelles on étire les tubes ont la forme de grosses larmes bataviques; lorsqu'on les détache, elles sont dans le cas d'une larme sciée par le gros bout, et pendant leur refroidissement elles se brisent en projetant les éclats avec violence. Un fragment d'une de ces grosses larmes présentait un phénomène intéressant: en le pressant légèrement entre les doigts, il se produisit un dégagement de chaleur notable; la température s'éleva vers 40°.

Tous ces faits expliquent la fragilité du verre trempé. Le moindre ébranlement ou le plus léger changement de température peut produire sa rupture. C'est ce qui a lieu aussi lorsqu'une tressailure se manifeste dans une poterie dont la glaçure a été mal composée.

Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Il est généralement admis que le fer, la fonte et l'acier dissolvent à haute température les gaz qui se dégagent en partie quand la température s'abaisse. Mais ce fait n'est pas seulement déterminé par un phénomène analogue au rochage; le dégagement des gaz est souvent accompagné d'un changement dans la composition chimique du métal.

Le bouillonnement de la fonte ou de l'acier fondu n'est pas dû

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 482.

à une action du métal sur les gaz oxydants de l'atmosphère (vapeur d'eau et acide carbonique), car il se manifeste en leur absence. Le gaz qui se dégage est de l'oxyde de carbone. La production continue de ces gaz ne peut pas provenir des gaz dissous, la température ayant été maintenue stationnaire. Elle résulte de la réaction de la fonte sur les parois siliceuses de l'appareil. En effet, la fonte s'appauvrit en carbone et s'enrichit en silicium. Les auteurs ont pu suivre cet enrichissement avec production d'oxyde de carbone sur des fontes renfermant jusqu'à 8 % de silicium.

Une fonte grise, contenant 0,21 % de silicium et 5,32 de carbone, a été chauffée dans un creuset de gaize très-épais, placé dans un creuset de plombagine brasqué avec du charbon de cornues. Dans ces conditions, l'atmosphère gazeuse en contact avec la fonte est formée d'oxyde de carbone et d'hydrogène, comme dans les fours à coke de l'industrie. Après 24 heures de chauffe, la gaize était fortement rongée et il s'était produit un silicate acide de fer. Quelques globules de métal s'étaient creusés des cavités de plus de 2 centimètres d'épaisseur dans la gaize. L'expérience a été la même avec l'acier. Le métal, analysé avant et après l'expérience, a donné les résultats suivants :

	Silicium.	Carbone.
1° Fonte primitive.....	0,21	5,32
Fonte après 48 h. de chauffe dans la porcelaine.	0,87	5,20
Fonte après 24 h. de chauffe dans la gaize...	1,07	3,90
Globule s'étant creusé un canal dans la gaize.	3,40	»
2° Acier fondu primitif.....	0,10	1,54
Après 24 h. de fusion dans un creuset de hesse.	0,26	0,74
Après 24 h. dans la gaize.....	0,80	0,70

Ces expériences montrent que lorsqu'on voudra éviter d'introduire du silicium dans le métal, il faudra le fondre dans des vases en chaux ou en magnésie.

Dans les hauts fourneaux, ces réactions commencent à se produire dans l'*ouvrage* et dans les *étalages*, elle se continue dans le creuset si les parois sont très-siliceuses. Mais la cause principale de la formation des fontes siliceuses réside plutôt dans l'action, sur les silicates, des métaux alcalins qui existent toujours en proportion sensible dans les lits de fusion. Pour démontrer cette influence, les auteurs ont fondu dans un fourneau à vent un mélange de carbonate de potasse, de charbon, de limaille de fer et de silice ; ils ont obtenu une fonte contenant 5,16 % de silicium et 2,94 de

charbon. Cette réaction, beaucoup plus rapide que les précédentes, explique mieux la production des fontes siliceuses pendant la descente rapide du métal dans la zone plus chaude du haut fourneau.

Traitement pour rendre la malléabilité à l'or; par M. W. Chandler ROBERTS (1).

Le procédé consiste à faire traverser l'or fondu par un courant de chlore pendant 5 à 7 minutes.

La perte est excessivement petite ($1/400$ pour les lingots expérimentés à la monnaie de Londres) et l'or a acquis en un seul traitement toute sa malléabilité.

Préparation des chlorates par le chlorate d'alumine. Noirs d'aniline; par M. C. F. BRANDT (2).

Par le mélange de sulfate d'alumine et de chlorate de potasse, il se forme du chlorate d'alumine et de l'alun. Ce chlorate d'alumine peut servir à préparer les chlorates de toutes les bases qui déplacent l'alumine, y compris l'aniline.

Le chlorate d'ammoniaque s'obtient mélangé d'un peu de sulfate de potasse et d'ammoniaque, celui d'alumine étant mêlé d'alun.

Le chlorate de chaux et surtout celui de baryte s'obtiennent plus pur, les sulfates de ces bases étant très-peu solubles, ou insolubles.

Le *chlorate d'aniline* s'obtient également presque pur, le sulfate d'aniline étant peu soluble. Ce mode de formation est important au point de vue économique, à cause de l'emploi de ce sel pour le noir d'aniline.

Le chlorate d'alumine est acide et peut dissoudre de l'alumine ou de la magnésie. On obtient dans ce dernier cas un mélange de chlorates de magnésie et d'alumine, qui pourra trouver de l'emploi pour plusieurs couleurs vapeur.

On connaît aujourd'hui trois modes de préparation du noir d'aniline.

La première, due à M. Lauth, repose sur l'emploi d'un mélange de chlorate de potasse, de chlorhydrate d'aniline, de selam-

(1) *Second Annual report of the deputy Master of the Mint.*, 1871.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLII, p. 311 et 346

moniac et de sulfure de cuivre. Le chlorate de potasse peut être avantageusement remplacé par des chlorates plus solubles, notamment par le chlorate de baryte.

Le second procédé est basé sur l'emploi du tartrate d'aniline. Dans ce procédé, il se produit du chlorate d'aniline, mais il se forme dans la couleur un précipité cristallin de crème de tartre qui nuit à l'impression. En remplaçant le chlorate de potasse par le chlorate d'alumine, on pare à cet inconvénient. En outre, les sels d'alumine sont plus favorables que les sels de potasse à la formation du noir.

Le troisième procédé emploie directement le chlorate d'aniline, mélangé de chlorhydrate. On prend une quantité de chlorate d'aniline correspondant à celle du chlorate de potasse employé dans les autres procédés. Le chlorate d'aniline se prépare par le chlorate d'alumine; et il est à remarquer qu'un excès d'alumine ne nuit pas à la production du noir, ce qui arrive s'il se trouve d'autres bases en excès; il n'est donc pas nécessaire de séparer l'alumine gélatineuse formée en même temps. Ce noir peut être employé pour tous les articles non garancés.

La composition des noirs d'aniline est très-variable, ainsi que leurs propriétés. Un noir développé en présence d'un excès d'aniline est plus solide qu'un noir de même concentration produit en présence d'un excès d'acide. Dans ce dernier cas, à part l'affaiblissement du tissu, on obtient un noir qui verdit facilement et qui ne résiste pas à l'action du chlore.

On peut considérer le noir d'aniline comme le résultat de deux réactions distinctes : 1° décomposition du chlorate d'aniline; 2° oxydation de sel d'aniline mélangé au chlorate.

Application de l'aniline à la photographie; par M. TRONQUOY (1).

On prépare à l'avance une dissolution contenant 4 à 5 grammes d'acide sulfurique et 3 à 4 grammes de bichromate de potasse pour 100 grammes d'eau. Cette dissolution se conserve indéfiniment sans altération. On en imprègne une feuille de papier de texture bien uniforme des deux côtés, soit par immersion, soit au pinceau dans l'obscurité, puis on laisse sécher. Le papier sec peut être employé sans autre préparation, on le place dans le châssis sous le dessin et on l'expose à la lumière.

(1) *Société des Ingénieurs civils*, 7 février 1873.

Partout où la lumière peut agir, c'est-à-dire en dehors des traits du dessin, le papier blanchit, et lorsque l'exposition a été assez prolongée, on a, sur les deux côtés du papier, une reproduction du dessin original en jaune paille (c'est la couleur du papier lorsqu'il a été bichromaté) sur fond blanc. Il est assez délicat de saisir le moment où il faut arrêter l'action lumineuse à cause du peu d'intensité de la coloration.

On retire le papier bichromaté du châssis, et on l'expose dans une boîte à la vapeur d'aniline. Sous l'action de l'aniline, le bichromate de potasse et l'acide chromique non réduits donnent une couleur variant du violet bleu au vert émeraude. Lorsque l'image a pris une intensité convenable, il n'y a plus qu'à laver l'épreuve dans l'eau qui modifie légèrement la couleur, et l'on a ainsi la reproduction du dessin original en traits d'un bleu plus ou moins foncé sur un fond un peu teinté.

D'autres essais ont démontré à l'auteur que le papier avait la propriété de fixer l'aniline, tandis que la gélatine la repoussait, ou mieux, que l'aniline imbibait le papier, tandis qu'elle ne mouillait pas la gélatine. Cette propriété, mise à profit, permet de tirer des épreuves dans l'obscurité d'après un cliché photographique obtenu sur papier gélatiné à couche mince. Ce procédé de photographie a été indiqué, il y a longtemps déjà, par MM. Marion, et donne, d'après un dessin ordinaire, sur un fond de gélatine noir des traits blancs partout où le papier a été dépouillé de gélatine dans l'opération photographique.

Ce cliché en gélatine à couche mince est mis, pendant un certain temps, dans la boîte saturée de vapeurs d'aniline, puis appliqué sous une presse sur un papier sensibilisé au bichromate. Après quelques minutes de pression, l'aniline, qui s'est condensée sur les traits non recouverts de gélatine, réagit sur le chromate, et on a la reproduction du cliché.

Il n'est même pas nécessaire de recourir à ce cliché photographique, une gravure sur papier gélatiné, à couche mince, donne des résultats identiques.

Enfin on peut aussi écrire avec de l'encre ordinaire, ou mieux avec de l'encre à copier sur du papier fortement encollé à la gélatine; les caractères tracés prennent seuls l'aniline et sont reproduits par application sur le papier bichromaté.

En employant comme papier sensible du papier pelure, la réac-

tion se fait dans toute l'épaisseur du papier, les caractères, les lignes sont visibles des deux côtés.

Application des os à la production d'engrais en Australie (1).

Il s'est créé en Australie de grands établissements pour exploiter les débris d'animaux et d'os qui proviennent soit des fondries de suif, soit des fabriques de conserves, soit enfin des boucheries et autres industries semblables. Les engrais préparés sont maintenant fabriqués sur une vaste échelle et donnent lieu à un grand commerce.

La matière première se compose surtout des os, qui ont une valeur différente suivant leur provenance, et des débris des fondries de suif ou des fabriques de conserves.

Les manipulations que subissent ces diverses matières ont lieu dans de grands bâtiments, divisés en trois compartiments ou étages. Les os sont montés jusqu'à l'étage supérieur. Là, ils sont triés par catégories, suivant la quantité de graisse qu'on peut en retirer, puis ils sont mis dans des cuves et cuits à la vapeur pour en extraire la graisse et faciliter leur désagrégation. Cette opération est faite avec de la vapeur à 3 atmosphères, pendant trois heures et demie pour les *os verts*, et deux heures et demie et à trois heures pour les autres qualités d'os. Après un certain repos, la graisse et la gélatine sont soutirées par une tubulure placée au milieu de la cuve; la gélatine passe en premier et est recueillie dans de grandes cuves en bois; la graisse vient ensuite et est dirigée dans d'autres cuves placées au rez-de-chaussée.

Là, on la traite de nouveau à chaud avec un peu d'acide sulfurique, afin de séparer la graisse de la gélatine qu'elle a entraînée. Le résidu impur, mis à part, est employé pour la fabrication des engrais.

Après ce traitement, les os cuits sont blancs et facilement cassants; ils sont descendus alors au deuxième étage et y sont mis en tas, jusqu'à ce qu'ils soient secs et friables, ce qui exige dix à vingt jours. Les os sont ensuite portés à un moulin.

Les divers produits que ces fabriques livrent au commerce sont de huit sortes :

1^o Les *os pulvérisés* en poudre grossière, valant 160 francs la tonne;

(1) *Journal of the Society of arts, of London.* — 13 décembre 1872.

2° La *farine d'os*, qui est constituée par le produit ayant passé à travers le blutoir. Elle est vendue 200 francs la tonne ;

3° Le *guano animal* est fabriqué exclusivement avec les restes de la fabrication du suif et des usines qui font des conserves alimentaires. Ces produits sont simplement desséchés, mêlés et passés à la meule. Leur prix est de 137 francs la tonne ;

4° Les *os concassés*, criblés par un treillis dont les mailles ont 12^{mm} de côté. Leur prix est de 125 francs la tonne ;

5° Les *superphosphates*. Ce produit serait d'une grande importance si le haut prix de l'acide sulfurique ne s'opposait à leur expédition. Leur prix est de 250 francs la tonne ;

6° L'*engrais phosphato-potassique* ;

7° Un *engrais particulier* pour les pommes de terre ;

8° Un *engrais spécial* pour le sucre et le café.

La fabrication de ces différents engrais est tenue secrète.

Tous ces engrais restent en tas pendant trois mois environ avant d'être expédiés ; la fermentation naturelle qu'ils éprouvent dans cet état augmente beaucoup leur qualité et leur valeur.

BIBLIOGRAPHIE.

Étude sur les filtres et sur l'eau des fontaines de Toulouse; par le Dr Félix GARRIGOU. (Toulouse, 1873.)

L'auteur, chargé de déterminer les causes auxquelles il faut attribuer la mauvaise qualité des eaux amenées à la ville de Toulouse par des travaux récents, s'est livré à une étude chimique minutieuse des eaux de la Garonne, des eaux amenées par les nouveaux filtres, et enfin des eaux provenant d'une nappe souterraine, infectée par son passage sous la ville de Toulouse et qui alimente ses puits.

Il discute dans son Mémoire les méthodes à employer dans des travaux de cette nature et s'arrête à des procédés qui méritent toute confiance, de telle sorte que son ouvrage pourra être consulté par les chimistes qui auront à traiter de semblables questions.

Il a constaté, par le spectroscope, la présence de la lithine dans l'eau de la Garonne, et en moindre quantité dans les deux autres eaux étudiées; mais tandis que l'eau de la Garonne était pauvre en acide azotique, celle des filtres et celle des puits en renfermaient une quantité beaucoup plus forte. L'infection des eaux des nouvelles galeries a été non-seulement démontrée par l'analyse chimique, mais aussi par la présence d'une algue particulière qu'il a été impossible de conserver vivante dans une eau pure.

Le Gérant : G. MASSON.

CLICHY. — Imp. PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières, 12.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 18 AVRIL 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. FAVRE envoie une note en réponse à la dernière de M. BERTHELOT sur le calorimètre à mercure.

M. GAUTHY, directeur du *Bulletin* du musée de l'industrie de Belgique, réclame, en faveur de M. COUGNET, la priorité pour une pompe à air, et il envoie à l'appui de sa réclamation un fascicule (octobre 1872) du *Bulletin* dans lequel se trouve la description de la pompe de M. COUGNET.

Cette pompe diffère un peu de celle de M. LASNE(1); elle ne porte pas d'ajutage divergent et le tuyau d'aspiration est muni d'un robinet au lieu d'une soupape; enfin ses dimensions sont un peu plus grandes. Les effets produits sont sensiblement les mêmes.

Les pièces imprimées de la correspondance renferment :

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles de la Société de Harlem, t. VII, n^{os} 4 et 5.

Deux numéros du *Journal de la Société des naturalistes de la Nouvelle-Russie*.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN présente un bec de Bunsen en verre qu'il recommande pour les incinérations et les recherches spectroscopiques, afin d'éviter la présence du cuivre.

M. LAUTH communique un procédé de teinture sur laine en vert d'aniline, en employant le soufre comme mordant.

M. JUNGFLEISCH expose le résultat de ses recherches sur l'acide camphorique.

M. WEST rend compte des observations qu'il a faites en lisant avec soin l'ouvrage de M. GAUDIN sur l'architecture du monde des atomes.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 201.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les composés binitrés des homologues supérieurs de la benzine; par Alph. ROMMIER.

Dans un précédent travail, nous avons retiré des huiles de houille deux xylènes dont l'un était soluble dans l'acide sulfurique de concentration ordinaire, et l'autre y était insoluble.

Le xylène soluble dans l'acide et régénéré par distillation avait donné avec l'acide azotique fumant deux composés binitrés dont le mélange fondait à 61°.

Ces deux corps recristallisés dans l'alcool ont été examinés par M. Des Cloizeaux. Le moins soluble, le binitroxylène α s'était présenté en lames minces appartenant au système clinorhombique, tandis que le plus soluble, le binitroxylène β cristallisait en rhombes du système triclinique.

Ce travail était presque terminé au moment de la guerre, mais nos produits ayant été perdus par suite des événements, nous avons été obligé de les préparer à nouveau.

Dans cette nouvelle opération, nous avons immédiatement retrouvé le xylène binitré α dont le point de fusion, après purification, s'est élevé à 92-93°; mais il nous a été impossible de reconstituer le binitroxylène β , quoique nous ayons varié la température de nos attaques à l'acide azotique et celle de nos cristallisations. Nous avons même opéré sur des mélanges avec les composés correspondants du toluène et nous n'avons pas mieux réussi. Enfin, il nous restait en réserve 4 grammes de nos cristaux types triés à la pince qui, recristallisés dans l'alcool, se sont transformés en binitroxylène α .

M. Des Cloizeaux a eu l'extrême obligeance d'examiner tous ces cristaux, qu'il a reconnus identiques.

Devant ces faits, nous devons déclarer qu'il n'y a qu'un seul composé binitré correspondant au xylène soluble dans l'acide sulfurique.

Nous résumerons ainsi ce travail : Par l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur les huiles de houille, on sépare deux xylènes, deux cumènes et deux cymènes.

I. — Hydrocarbures insolubles dans l'acide sulfurique ; ils sont accompagnés d'une certaine quantité d'hydrures forméniques : Pour en opérer la séparation, il faut les dissoudre dans l'acide sulfurique fumant et les régénérer par distillation, ce qui entraîne des pertes notables. Le mésitylène seul a été traité de cette façon et il s'est reproduit identiquement.

1° Xylène bouillant de 139 à 140°. Son composé binitré fond vers 92°, il cristallise, suivant M. Des Cloizeaux, en prismes rhomboïdaux du système clinorhombique ; il diffère donc du méthyle-toluène binitré de M. Fittig qui donne deux genres de cristaux dans l'alcool, le moins soluble en longues aiguilles incolores fusibles à 123°,5, l'autre en cristaux monocliniques brillants et transparents fusibles à 93°.

2° Le mésitylène bouillant de 165 à 167° est de beaucoup le plus abondant de la série, sa présence a déjà été constatée par M. Fittig dans les huiles de houille, et son composé binitré a été reconnu identique par M. Des Cloizeaux.

3° Cymène. Si on s'arrêtait à la théorie, le mésitylène bouillant de 165 à 167°, le cymène devrait bouillir à 196°. On trouve en effet que l'écart entre la benzine et ses homologues est de 28 à 29°, mais il nous a été impossible d'en faire la vérification directe ; le cymène que nous obtenons est mélangé avec une grande quantité d'hydrures forméniques qui distillent à des températures trop voisines pour en opérer la séparation par la distillation. Cependant nous pensons que son point d'ébullition n'est pas éloigné de celui indiqué par la théorie : 196° ; parce que ce n'est qu'à cette température que nous l'avons reconnu exempt de son homologue inférieur le mésitylène, et nous l'avons constaté jusqu'à 220°, mais en moins grande quantité et mélangé avec beaucoup d'hydrures forméniques. Il est alors plus pur et la cristallisation de son dérivé binitré s'opère plus facilement. Il suffit pour l'obtenir d'abandonner, pendant quelques jours, dans un endroit frais, la dissolution de cymène dans l'acide azotique fumant, exposée à l'air dans des assiettes ; le binitrocymène se concrète et se sépare d'une huile nitrée à odeur musquée.

Le binitrocymène est peu soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, où il se dépose en cristaux incolores qui sont trop petits pour être déterminés. Cependant M. Des Cloizeaux nous autorise à dire qu'ils sont composés de prismes rhomboïdaux obliques ; ils ont une coupe trapézoïdale semblable à celle

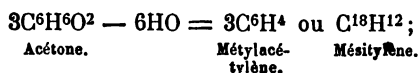
du gypse, parallèlement au plan de symétrie avec un angle de 110 à 111°.

Son point de fusion est à 205°, mais il commence déjà à se sublimer en petites aiguilles bien avant cette température. Nous l'avons indiqué comme fondant au-dessus de 100°; c'était une erreur d'impression, il fallait lire au-dessus de 200°.

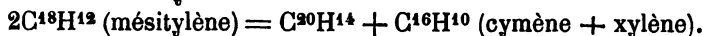
La tétraméthyle-benzine binitrée de MM. Jannasch et Fittig fond aussi à 205° et cristallise en prismes rhomboïdaux brillants et incolores qui n'ont pas été déterminés; mais la tétraméthyle-benzine est solide, tandis que nous n'avons pas pu faire cristalliser le cymène; l'éthyle-xylène de MM. Ernst et Fittig a son dérivé trinitré fusible à 119°, ce qui indiquerait que le dérivé binitré fond à une température bien moins élevée.

Cette série où le mésitylène domine est peu abondante dans les huiles de houille. Nous pensons qu'elle a la même origine que le mésitylène, c'est-à-dire dérive d'un résidu d'acétone condensée.

En effet, l'acétone privée d'eau peut être représentée par du méthylacétylène qui, condensé trois fois, constitue le mésitylène



mais, par suite d'une réaction secondaire, un équivalent de méthyle provenant du méthylacétylène se porte sur le mésitylène, qu'il transforme en cymène :



II. — Hydrocarbures solubles dans l'acide sulfurique et régénérés par distillation.

1° Xylène (iso-xylène) bouillant de 139 à 140°. Son composé binitré, cristallisé dans l'alcool par le refroidissement de la dissolution, se présente sous la forme de prismes très-fragiles : par l'évaporation spontanée on l'obtient en lames minces, transparentes, du système clinorhombique, fusibles de 92 à 93°. C'est le binitroxylène de M. Fittig; il a été vérifié à nouveau par M. Des Cloizeaux.

2° Cumène (pseudo-cumène) bouillant de 165 à 167°. Il donne deux dinitro-cumènes fusibles à 86°, qui affectent, suivant M. Des Cloizeaux, l'un, α , la forme de lames lenticulaires groupées en roses, c'est le moins soluble, l'autre, β , celle de fines aiguilles à éclat soyeux.

3° Le cymène de cette série est souillé de naphtaline. Dans la

régénération de l'hydrocarbure par la distillation de son acide sulfo-conjugué, l'acide sulfo-naphtalique qui l'accompagne se décompose en partie. Nous n'en avons pas poursuivi l'étude.

Sur le noir d'aniline ; par M. Ch. LAUTH.

J'ai fait connaître en mai 1869 un procédé de *teinture* en noir d'aniline au moyen du peroxyde de manganèse, employé comme mordant et agent d'oxydation. L'application de ce procédé, tout en donnant des résultats assez satisfaisants au point de vue de la beauté et de la solidité du noir, a rencontré des difficultés réelles qui m'ont fait renoncer à son exploitation. Mais comme j'ai eu l'occasion, dans cette étude, de constater divers faits nouveaux, il ne sera peut-être pas sans intérêt pour les chimistes qui voudront faire d'autres recherches dans cette voie de connaître les conditions exactes de mon procédé et les inconvénients qui y sont inhérents ; cette publication, bien que tardive, facilitera peut-être la solution définitive du problème.

Les teinturiers admettent en général que pour teindre les fils uniformément et bien régulièrement, il faut éviter les opérations à sec ; la fixation et le développement des mordants ou des couleurs à la suite d'étendages donnent toujours lieu à des difficultés que ne présente jamais une teinture faite en passant successivement, sans dessiccation, les fils d'un bain dans un autre. Il est inutile d'insister sur ce fait, car on comprend bien aisément que lorsqu'il s'agit de teindre de fortes parties de coton filé, l'intérieur des matreaux se trouve moins exposé à l'air que l'extérieur, et par conséquent que si le développement de la couleur est dû à l'action de l'air, il y a beaucoup de chances pour que, malgré l'habileté de l'opérateur, l'on ait des inégalités dans la teinture. Au contraire, lorsque l'on plonge successivement les fils dans des bains où ils sont uniformément mouillés et en contact avec le mordant et la matière colorante, il y a beaucoup moins de chances d'avoir ces inégalités.

Dans le cas particulier du noir d'aniline, les inconvénients des procédés à sec ont été signalés depuis longtemps, et je ne crois pas qu'on puisse jamais les éviter complètement.

D'autre part, le noir d'aniline, étant et devant être absolument insoluble, ne peut être fixé comme une autre matière colorante ; il doit se former à la place qu'il occupera définitivement. Mélan-

ger avec un sel d'aniline des agents oxydants capables de produire le noir et plonger les fils dans un pareil bain en les y manœuvrant jusqu'au développement de la couleur, ne peut donner de bons résultats, parce que le noir ne se fixe pas ainsi sur la fibre; il reste en suspension dans le liquide. Mordancer la fibre, avec un agent oxydant soluble, ou capable de le devenir dans le bain de teinture, occasionne également le développement de la couleur dans le bain, et par conséquent des pertes considérables.

J'ai pensé qu'une seule voie restait ouverte à la teinture du noir d'aniline : fixer un sel d'aniline à l'état insoluble sur la fibre, et passer ensuite dans un bain oxydant; ou, inversement, fixer sur la fibre un oxydant insoluble et passer ensuite dans un sel d'aniline. Le second moyen seul donne des résultats utiles, et en pratique il se résume en ceci : fixer sur les fibres des substances insolubles riches en oxygène ou en chlore, susceptibles d'une décomposition facile et ne pouvant, en se répandant dans le bain de teinture, y décomposer en pure perte les sels d'alkaloïdes dont ce bain est chargé. Les agents oxydants que j'ai indiqués sont les oxydes supérieurs du manganèse, le bioxyde de plomb, le chlorite de plomb, etc.

Le bioxyde de manganèse a spécialement appelé mon attention.

Fixation du mordant. — Le procédé le plus simple pour fixer du manganèse sur coton, laine ou soie, consiste à plonger ces fibres dans une dissolution de manganate ou de permanganate alcalin; malheureusement le prix de revient de ces deux produits est relativement élevé, et provisoirement il faut y renoncer.

J'ai donc eu recours à l'ancien procédé de *bistre*, qui consiste à plonger les fibres recouvertes d'un sel de manganèse (chlorure, acétate ou sulfate) dans de la soude caustique et à oxyder par le chlorure de chaux le protoxyde ainsi fixé. Pour avoir un noir intense, il faut mordancer en chlorure de manganèse à 40° B^e, manœuvrer le coton pendant une heure dans ce bain; bien tor- dre; puis, sans laver, passer à l'ébullition dans de la soude à 12° B^e, tenant de la chaux en suspension; il est nécessaire de prendre une solution alcaline aussi concentrée, quoiqu'elle dissolve un peu de mordant, parce que si la fibre n'est pas immédiatement saisie et l'oxyde emprisonné, le sel de manganèse, qui est, comme on sait, extrêmement soluble, se répand dans le bain et occasionne des pertes. — On peut, au lieu d'opérer à l'ébulli-

tion, faire le passage alcalin à froid; l'oxydation ultérieure du manganèse est plus rapide.

Après la fixation de l'oxyde, on lave à grande eau et on passe en chlorure de chaux tiède, en réglant la proportion de cet agent de manière à ce qu'il ne se trouve jamais en grand excès, ce qui pourrait altérer la fibre; le mieux est d'ajouter le chlore peu à peu, jusqu'à ce que le bistre ait atteint toute son intensité.

Il semble à première vue que ce procédé, qui n'a d'ailleurs rien de neuf, soit très-pratique, et cependant les difficultés qu'il a rencontrées ont été la cause essentielle de l'abandon de la teinture en manganèse: le passage en soude concentrée rebute les ouvriers, de plus il peluche le coton; l'oxydation est assez délicate, car il importe, avant tout, de ne pas altérer la fibre. Somme toute, si chaque opération est simple, l'ensemble nécessite des précautions que les teinturiers en fils n'ont pas l'habitude de prendre. Cela est si vrai que chaque fois que l'industrie de la toile peinte a essayé mon procédé, les résultats ont été très-bons. M. Camille Kœchlin a bien voulu m'aider dans ces recherches; il n'est que juste que je le remercie ici de son bienveillant concours.

A plusieurs reprises j'ai cherché à modifier les conditions de fixation du bistre; je ne mentionnerai qu'un seul résultat assez remarquable; un fil ou un tissu recouvert de manganèse et plongé dans une chambre remplie d'ammoniaque gazeuse est à sa sortie brun foncé, le protoxyde de manganèse se transformant, paraît-il, très-aisément en oxydes supérieurs dans ces conditions.

Teinture. — Les fils chargés de bistre foncé, et bien lavés pour éliminer tout ce qui ne serait pas combiné à la fibre, sont plongés dans une dissolution acide et froide d'aniline; la teinture se fait instantanément; dès que le bistre se trouve en contact avec le sel d'aniline, la réaction a lieu; le bioxyde de manganèse oxyde l'aniline, et le noir formé prend la place du composé métallique; après une ou deux minutes, l'opération est finie (on peut cependant sans inconvénient rester une demi-heure ou une heure dans le bain).

Les proportions qu'il convient d'employer sont variables, selon l'intensité du noir qu'on veut obtenir; mais il importe toujours d'employer un grand excès d'acide par rapport à l'aniline; ainsi pour 10 ou 20 grammes d'aniline par litre, il faut employer 60 grammes d'acide sulfurique;

Pour 50 grammes d'aniline par litre, il faut 150 grammes environ d'acide sulfurique.

Il faut ne pas dépasser certaines limites d'acide, parce que le mordant serait attaqué.

L'acide sulfurique peut être remplacé par d'autres acides minéraux, l'acide chlorhydrique, arsénique, etc. •

Au sortir du bain de teinture, le coton est bien lavé et passé dans un bain alcalin bouillant (savon ou soude) pour enlever les dernières traces d'acide et donner au noir toute sa beauté.

Avivage. — On peut modifier les nuances obtenues après teinture ou en augmenter l'intensité au moyen de divers agents; ce fait me paraît assez curieux; il semble indiquer qu'au moment où le bioxyde de manganèse a terminé son action, la matière colorante produite, et qui possède toutes les propriétés du noir, est néanmoins encore dans un état intermédiaire, et qu'une oxydation ultérieure soit utile pour l'amener à son état définitif.

Le bichromate de potasse à 1 gramme par litre, les sels de cuivre, de chrome ou de mercure, et surtout le mélange de chlorate de potasse, sel de cuivre et sel ammoniac (1 gramme de chaque substance par litre) augmentent notablement l'intensité du noir.

Ce passage doit être fait après le lavage qui suit la teinture, et prolongé pendant une demi-heure à l'ébullition. On le fait suivre d'un lavage à l'eau et d'un bouillon au savon.

Le procédé que je viens de décrire donne des noirs fort beaux, absolument solides; il ne fatigue pas la fibre; il est prompt.

Mais à côté de ces avantages se trouvent les inconvénients que j'ai signalés à propos du mordantage, et cet autre dont je n'ai pas encore parlé: le noir décharge toujours un peu au frottement.

J'indique ici quelques-uns des articles que mon procédé appliqué à l'industrie des toiles peintes permet de réaliser :

- 1° Fonds noirs unis ;
- 2° Fonds noirs avec effets de rongeurs de toutes couleurs ;
- 3° Gris, par l'emploi de mordants moins forts que pour noir ;
- 4° Impressions en noir, associées au gris ou à toutes autres nuances capables de résister aux opérations ci-dessus indiquées (fer, chrome, cuivre, indigo, cachou, etc.) ;

5° Articles dérivés de l'application simultanée de l'indigo et du noir : doubles bleus, fond bleu avec enlavage blanc et impression noire.

La nature de l'alcaloïde employé dans le bain de teinture est d'une importance capitale pour la réussite du noir; l'aniline pure donne, seule, un noir très-beau et très-intense ;

La toluidine donne un gris bleuté ;

La méthylaniline un noir violet ;

La naphtylamine un brun violacé, etc.

Les différences de nuances produites par l'aniline et la toluidine sont telles qu'il est permis de recommander ce procédé comme moyen de juger la valeur comparative des anilines du commerce; dans ce but, on emploierait des tissus imprimés en deux ou trois tons de manganèse comme on emploie des tissus préparés pour les essais de garance, et on teindrait le produit à essayer comparativement à des types connus.

Réponse à la dernière Note de M. Berthelot sur le calorimètre à mercure; par M. P. A. FAVRE.

En répondant à la dernière Note de M. Berthelot (1), et pour clore définitivement le débat, mon seul but est de ramener la discussion sur son véritable terrain, et d'éclairer certains points d'une critique qui m'a paru manquer de précision.

A mon sens, M. Berthelot se plaint, à tort, de ce que je n'ai pas répondu à ses critiques. En effet, qu'avais-je à répliquer au sujet du calorimètre à mercure, lorsque M. Berthelot s'est borné à répéter que mon instrument n'avait pas sa confiance? Quant à son observation sur la correction qu'il faut faire subir au nombre qui exprime la longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique pendant toute la durée d'une expérience, je m'en étais rapporté au jugement des physiciens, auxquels M. Berthelot avait fait appel le premier. Ils savent que cette observation n'est que spécieuse, et qu'elle indique de la part de son auteur quelque inexpérience de ce genre d'opérations.

Cela dit, voyons si « j'ai introduit une nouvelle controverse fondée sur des réclamations sans fondement. »

I. — CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Comment M. Berthelot peut-il supposer que J.-T. Silbermann

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 388.

et moi ayons fait la combustion d'un si grand nombre de composés organiques, *choisis dans les mêmes séries et dans des séries parallèles, en rapprochant les composés isomères, etc.*, dans le seul but de nous éclairer sur leur valeur comme combustibles ? M. Berthelot ne devait-il pas admettre que la combustion des composés organiques, ainsi choisis, avait pour objet d'arriver à la connaissance de leurs *chaleurs de formation*, à l'aide du calcul bien simple dont nous avons fait usage, il y a déjà longtemps, en parlant de la *chaleur de combustion* de l'oxyde de carbone ? (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 405.)

M. Berthelot n'a donc pas eu le mérite d'avoir fait connaître le premier les *chaleurs de formation* (1) des composés organiques que nous avons brûlés. Ces nombres, une fois bien établis, il devenait possible, en partant des lois qui président à l'arrangement des éléments simples qui entrent dans ces composés, ou *lois atomiques de formation*, de calculer les *lois thermiques de formation*, et de passer de l'un des termes d'une série soit à un autre terme de la même série, soit à un terme correspondant des séries parallèles. M. Berthelot n'a pas fait connaître non plus la méthode de calcul des *chaleurs de formation*; nous l'avons employée pour la première fois, Silbermann et moi, en partant de la *chaleur de combustion* de l'oxyde de carbone, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Après notre publication, chacun pouvait atteindre le but signalé; c'est ce qu'a fait, quelques années après et d'une manière très-heureuse, M. Berthelot, qui, à cette occasion, me semble, cependant, avoir beaucoup trop insisté sur la synthèse de l'acide formique. C'est assurément l'une des plus belles expériences de ce savant; mais, dans la question qui nous occupe, l'auteur me paraît en avoir exagéré l'importance. Moi-même j'ai essayé plus tard, et dès que cela m'a été possible, d'établir les mêmes calculs pour les acides de la série $C^{2n}H^{2n}O^4$, en partant de l'électrolyse de ces acides.

M. Berthelot avance que « les *chaleurs de formation* des composés organiques que nous avons étudiés, J.-T. Silbermann et moi, ne sont pas plus exprimées dans notre Mémoire que la

(1) Obtenues en partant, bien entendu, des *chaleurs de combustion* des *éléments simples* (pris à l'état ordinaire) qui entrent dans ces composés, *chaleurs de formation* qu'il ne faut pas confondre avec les *lois thermiques de formation*.

théorie d'une planète n'est exprimée dans les registres d'observations qui servent à la calculer. »

Il paraît admettre que nous nous sommes attribué le mérite, si c'en est un, d'avoir, les premiers, signalé la méthode du calcul des *chaleurs de formation* des composés à l'aide des *chaleurs de combustion*. Or, cette revendication n'a jamais été dans notre pensée, et M. Berthelot ne peut la faire pour lui-même.

II. — CORPS EXPLOSIFS.

M. Berthelot explique le dégagement de chaleur qui accompagne la ségrégation chimique de ces composés autrement que nous ne l'avions fait (1).

Pour M. Berthelot, le problème ne consiste pas à chercher l'origine de la chaleur ainsi produite dans l'état *allotropique* de quelques-uns des éléments constitutants des composés explosifs, ainsi que nous l'avons admis. Notre explication ne nous avait pas semblé douteuse pour l'oxygène dans le protoxyde d'azote et pour l'hydrogène dans les acides. Je crois avoir prouvé depuis, en effet, que l'hydrogène obtenu par l'électrolyse (2) dégage, après sa ségrégation, une certaine quantité de chaleur, toujours la même, quel que soit l'acide électrolysé, et non transmissible au circuit. Suivant M. Berthelot, l'origine de cette chaleur s'explique « par le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments. »

Comparons les deux systèmes d'idées :

Les exemples suivants, que je pourrais multiplier, permettront de saisir facilement l'explication que j'essaye de faire prévaloir :

Premier exemple. Le protoxyde d'azote $AzO=2$ vol. se décompose d'abord en $Az=2$ vol. et en $O=2$ vol., comme dans le

(1) Pourquoi M. Berthelot, en faisant observer que l'existence de certains composés, destructibles avec dégagement de chaleur, était connue longtemps avant moi, et en citant, à cette occasion, l'eau oxygénée, le chlorure d'azote, etc., ne cite-t-il pas également le protoxyde d'azote ? En parlant de ce corps, le premier composé *explosif* étudié par nous, avons-nous manqué de rapporter à Dulong le mérite d'avoir signalé, le premier, cette propriété de se détruire avec dégagement de chaleur ?

(2) Je rappelle que j'ai établi depuis longtemps que l'hydrogène produit dans le voltamètre ne provient pas de l'eau, laquelle n'est pas un électrolyte. C'est ce que M. Bourgoin est venu confirmer à son tour. (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1873.)

composé dont O se sépare, ce qui constitue un premier phénomène qui est *thermonégatif*. A ce phénomène de ségrégation succéderait un phénomène d'agrégation, les 2 volumes d'oxygène se condensant en 1 volume; de là un second phénomène qui est *thermopositif*, et qui l'emporte sur le premier.

En admettant ce qui précède, on n'arrive pas à conclure qu'une décomposition peut être accompagnée d'un phénomène *thermopositif*, et qu'une combinaison peut être accompagnée du phénomène contraire. C'est cependant à quoi on arriverait nécessairement en partant de l'explication proposée par M. Berthelot.

Second exemple. Lorsqu'on électrolyse les acides, l'acide formique, par exemple, celui-ci se décompose en $H=4$ vol., comme dans le composé dont il se sépare, et en C^2O^4H . Il y a emprunt d'une quantité de chaleur considérable fait à la pile. C'est là un premier phénomène qui est *thermonégatif*, auquel succède, d'une part, un phénomène de combinaison (les 4 volumes d'hydrogène se condensant en 2 volumes), lequel est *thermopositif*; d'autre part, et simultanément, il y a destruction du composé *explosif* $[2(C^2O^4H)]$ en $2 CO^2$ et $C^2O^4H^2$ (d'après M. Bourgoin). Cette destruction s'opère nécessairement avec dégagement de chaleur.

L'acide oxalique, soumis à l'électrolyse, présente des phénomènes qui sont du même ordre et d'une grande netteté.

Ce que je viens de dire de l'acide formique me conduit à présenter les considérations suivantes :

La constitution de l'acide formique, comme celle de tous les acides organiques, en s'appuyant sur leur électrolyse, paraît *rationnelle* et non *empirique* comme elle le serait en partant de la synthèse de l'acide formique réalisée par M. Berthelot, quelque élégante qu'elle soit (1).

(1) Ma réponse à M. Berthelot était rédigée et composée lorsque j'ai eu connaissance de la Note de M. Thomsen (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, n° 18, décembre 1872).

Dans cette Note, M. Thomsen, en s'appuyant sur des expériences qui lui sont propres sur la chaleur de combustion de l'acide formique (déduite de l'action de l'hypermanganate de potasse) croit devoir repousser les conclusions de M. Berthelot sur la chaleur de formation de cet acide par ses éléments : eau et oxyde de carbone. Les anomalies disparaissent en faisant intervenir le nouveau nombre de M. Thomsen, et l'auteur fait observer, avec raison, que MM. Favre et Silbermann s'étaient exprimés de la manière suivante dans leur Mémoire (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIV, p. 433) :

« Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que la

La loi thermique de formation des autres composés ne peut pas être déduite nécessairement de leur synthèse. Leur analyse ne peut non plus conduire sûrement à leur *constitution rationnelle*. Par exemple, l'acide formique, se décomposant en oxyde de carbone et en eau sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, et se formant synthétiquement par l'association de l'eau à l'oxyde de carbone (sous l'influence de la potasse en dissolution concentrée), ne doit pas être considéré pour cela comme un hydrate d'oxyde de carbone, pas plus que l'alcool ne doit être considéré comme un hydrate d'éther, ou comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, parce qu'il éprouve ces dédoublements sous l'influence de l'acide sulfurique, ou parce que l'eau et l'hydrogène bicarboné peuvent synthétiquement reconstituer l'alcool, ainsi qu'il résulte des belles expériences de M. Berthelot. Bien plus, les idées qui ont cours aujourd'hui sur la constitution rationnelle des composés dont nous avons fait connaître les *chaleurs de formation* ne permettent d'attacher qu'une importance secondaire aux *modes de formation* dont nous venons de parler. Ce sont là simplement des *formules équivalentes*, suivant l'heureuse expression de M. Chevreul.

En résumé, j'ai admis que les corps peuvent entrer dans les composés sous des *états allotropiques* différents, *sans faire intervenir le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments qui entrent dans ces composés*, pour me servir des expressions de M. Berthelot. Ces corps sortent d'abord des composés tels qu'ils y sont entrés, et la chaleur dégagée, dans quelques cas de ségrégation chimique, s'explique facilement par la modification que les éléments subissent dans leur constitution, immédiatement après leur mise en liberté. Cette modification est accompagnée d'un phénomène *thermopositif* qui l'emporte sur le phénomène *thermonégatif*, dû à la décomposition antérieure, ainsi que je l'ai dit plus haut au sujet de la décomposition du protoxyde d'azote.

Je reviens à l'explication proposée plus tard par M. Berthelot,

chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. Cet acide n'a éprouvé, dans une expérience, qu'un commencement de combustion; il a fallu deux allumages successifs rien que pour brûler 500 milligrammes à peu près, et nous sommes restés constamment au-dessus de la température ambiante. »

M. Thomsen fait remarquer que la lecture de ce passage a dû échapper sans doute à M. Berthelot, puisqu'il n'en a pas tenu compte et a établi, sur la base précitée, ses calculs sur la chaleur de formation de l'acide formique

du dégagement de chaleur qui accompagne la destruction des corps explosifs. « J'explique, dit-il, la chaleur dégagée par le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments dans le corps composé (1). »

Ce passage ne me paraît pas clair : il pourrait même consacrer une erreur grave.

Si, partant, par exemple, de la synthèse de l'acide formique, M. Berthelot admettait que l'oxyde de carbone et l'eau constituent l'ensemble des éléments de ce composé, il ne pourrait expliquer sa formation autrement que je ne l'ai fait pour le protoxyde d'azote ; sinon, il faudrait admettre que l'oxyde de carbone et l'eau (lesquels, avant de s'associer, ne subissent aucune modification allotropique) peuvent se combiner en absorbant de la chaleur. D'où il résulterait (quelle que soit la manière de considérer la synthèse des corps) que les éléments constituants pourraient absorber de la chaleur en se combinant entre eux, ce qui est inadmissible.

En désignant sous le nom d'*exothermiques* et d'*endothermiques* les réactions (2) qui donnent naissance aux composés, selon que ces réactions ont lieu avec dégagement ou avec absorption de chaleur, M. Berthelot me paraît donc avoir introduit des noms inutiles et consacrant une erreur, ainsi que je l'ai dit dans ma dernière Note. M. Berthelot n'a pas répondu à cette observation, la plus importante de celles que je lui avais adressées.

III. — MÉLANGES EXPLOSIFS.

M. Berthelot avance : que, longtemps avant moi, on avait reconnu le dégagement de gaz et la production de chaleur accompagnant la déflagration de ces mélanges. Il rappelle les considérations présentées par Lavoisier sur la combustion du soufre et du charbon par l'oxygène du salpêtre pour expliquer les propriétés balistiques des poudres à tirer, considérations reproduites par Gay-Lussac dans ses Cours.

Cette remarque me touche peu. Je n'ai jamais mérité le reproche de n'avoir pas cité sciemment les savants qui ont ouvert une voie de découvertes. J'ai trop de respect pour mes illustres devanciers.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1872, p. 537.

(2) Je ferai remarquer à M. Berthelot que la base de mon argumentation est restée la même malgré la substitution, bien involontaire de ma part, du mot *corps* au mot *réactions*.

De l'aveu même de M. Berthelot, il n'a fait, en ce qui concerne les mélanges explosifs, que développer des idées qui ne lui sont pas personnelles; car, bien longtemps avant qu'il se fût occupé de cette étude, j'avais cherché à établir *expérimentalement* les principes sur lesquels repose la théorie thermodynamique de la déflagration de ces mélanges; j'avais donné l'explication de la propriété qu'ils possèdent d'être plus ou moins brisants, et j'avais fait usage du calcul pour établir exactement leur énergie balistique, en partant, bien entendu, de données numériques considérées comme exactes.

J'ai fini et, comme M. Berthelot, je laisse aux savants à juger en dernier ressort les questions qui ont été débattues devant eux.

Sur la teinture de la fibroïne et sa combinaison avec l'acide sulfurique; par M. E. DURRWELL.

Le travail dont je communique aujourd'hui les premiers résultats à la Société est basé sur l'hypothèse que la soie forme avec les acides de vraies combinaisons susceptibles de s'unir aux matières colorantes de la houille et autres.

J'ai commencé par l'expérience suivante qui est tout à fait élémentaire, mais concluante :

J'ai décreusé de la soie, pour mettre la fibroïne en liberté; je l'ai fait bouillir ensuite pendant un jour dans de l'eau distillée pour dissoudre l'eau de savon qui avait servi au décreusage, puis je l'ai épuisée à l'alcool. J'ai ainsi obtenu de la fibroïne pure. Cette fibroïne a toujours présenté une réaction alcaline.

J'ai teint cette soie dans un bain de teinture composé de tournesol et d'acide sulfurique très-étendu. Le tournesol sert ici à la fois de réactif et de matière colorante. Le bain, en bouillon, s'est entièrement fixé à la soie; mais en neutralisant le bain avec une trace de magnésie ou de soude caustique, le tournesol *bleu* est complètement retombé dans le bain, sauf une trace qui se trouve *imbibée* dans la soie.

On peut répéter cette expérience indéfiniment sur le même bain, en le rendant alternativement acide ou neutre. Il en est de même pour les matières colorantes de la houille; seulement ces couleurs ayant un pouvoir tinctorial considérable, l'expérience est bien moins nette qu'avec le tournesol.

Combinaison de la fibroïne avec l'acide sulfurique. — En traitant 2 parties de fibroïne par 1 partie d'acide sulfurique à froid, la réaction ne tarde pas à se produire. Il se développe une grande quantité de chaleur, qu'il faut éviter autant que possible en refroidissant la capsule, sans quoi la soie se transforme complètement en glucose et en matières ulmiques. Au bout d'une heure, la réaction est terminée ; on filtre le liquide brun sur de l'amiante, on étend de 3 à 4 volumes d'eau, on neutralise l'excès d'acide par le baryte, on filtre et on évapore.

On obtient une masse qui, traitée par l'alcool, laisse une véritable combinaison de fibroïne et d'acide sulfurique, dont je n'ai point encore fait l'analyse élémentaire.

Ce corps est une masse cornée blanche, transparente, soluble dans l'eau. Sa dissolution, traitée par un alcali, donne un précipité de fibroïne.

Je pense pouvoir sous peu présenter à la Société le corps pur, ainsi que plusieurs autres combinaisons organiques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore ;
par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Les auteurs ont établi précédemment que l'acide cyanique en vapeur, porté à des températures déterminées, se transforme partiellement en acide cyanurique, et que les tensions qui limitent le phénomène sont numériquement égales à celles qu'on obtient dans la transformation inverse. C'est ce qu'ils ont appelé *tension de transformation*.

L'acide cyanique liquide se transforme complètement à 0°; la vapeur qui sature l'espace libre placé au-dessus de lui conserve temporairement sa tension maximum ; mais elle n'échappe pas indéfiniment à la transformation, et l'on voit de la cyamélide se déposer sur les parois.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 76 et 192.

Si l'on considère cette vapeur à une température élevée, 200°, par exemple, cette transformation est limitée.

La tension de transformation d'une vapeur se distingue de sa *tension maximum*, à la même température, par sa valeur absolue et par la lenteur avec laquelle elle s'établit.

Les transformations du phosphore blanc liquide et de la vapeur de phosphore en phosphore rouge rappellent celles de l'acide cyanique liquide, ou en vapeur, en cyamélide et en acide cyanurique. La facilité avec laquelle se fait la transformation du phosphore liquide à 280°, porte sur la totalité du phosphore resté liquide, comme cela a lieu pour l'acide cyanique, tandis que la vapeur à 260° se montre aussi stable que le gaz cyanique à une basse température. D'un autre côté, à une température suffisamment élevée, la vapeur de phosphore éprouve une transformation partielle qui cesse lorsque la pression, après avoir diminué graduellement, atteint une nouvelle limite.

Pour fixer approximativement le poids de phosphore qu'un vase peut contenir à une température déterminée, les auteurs ont chauffé rapidement à 360° et à 440° des poids variables de phosphore dans des vases transparents.

La moyenne des expériences faites à 360° a donné, pour le poids du litre de phosphore resté à l'état de vapeur, après 240 heures, 1^{sr}4. A 440°, après 30 heures, cette moyenne a été de 3^{sr}7 (nombre déjà observé par M. Lemoine), en partant soit du phosphore ordinaire, soit du phosphore rouge. On déduit de là que la tension de transformation est : à 360°, de 0^{atm},6 et à 440°, de 1^{atm},75.

Les tensions maxima du phosphore à ces températures sont bien supérieures à la tension de transformation. Ainsi, à 360°, il faut exercer sur le phosphore une pression de 3^{atm},2 pour l'empêcher de bouillir, et à 440°, il faut une pression de 7^{atm},3 à 7^{atm},5.

Pour obtenir cette tension maximum, les auteurs chauffent un tube vertical à une température donnée. Ce tube contient une ampoule qui renferme du phosphore ordinaire. Après un certain temps, on laisse refroidir ; le phosphore rouge, qui provient de la transformation du liquide, est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube. Le poids de cet enduit, plus le poids du phosphore resté en vapeur, donne le poids total de la vapeur qui s'était formée, et

permet, par suite, de calculer la force élastique maximum pour la température observée.

Voici les résultats auxquels sont arrivés les auteurs :

La tension obtenue est indépendante de l'excès plus ou moins grand de phosphore employé, tant que l'on ne dépasse pas 520°. Au-dessus de cette température, la transformation du phosphore liquide est trop rapide pour que la tension maximum ait le temps de s'établir.

Température.	Tensions maxima.	Tensions de transformation.
360°	3 ^{atm} ,2	0 ^{atm} ,60
444	7,5	1,75
487	»	6,8
494	18,0	»
503	21,9	»
510	»	10,08
511	26,2	»
531	»	16,0
550	»	31,0
577	»	56,0

On peut conclure de là que la transformation de la vapeur de phosphore est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. De plus, la transformation du liquide et celle de la vapeur obéissent à des lois complètement différentes.

Sur la dissociation de l'oxyde de mercure ; par M. J. MYERS (1).

Les expériences ont porté sur de l'oxyde de mercure rouge parfaitement exempt d'oxydure (ce qu'on n'obtient qu'en chauffant l'oxyde avec de l'azotate d'ammonium). L'appareil consistait en un tube d'un poids connu, communiquant avec une pompe de Geissler. On connaissait la capacité du ballon et des autres parties de l'appareil. De cette manière, les indications du manomètre pouvaient être contrôlées par pesées. Le tube à oxyde fut porté à des températures fixes (vapeur de mercure, vapeur de soufre, bains d'air ou bains métalliques, chauffés à l'aide de régulateurs).

Ce n'est qu'à partir de 240° qu'on observe un commencement de dissociation ; après une heure, la tension de l'oxygène attei-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 11. — 1873, n° 1.

gnit 2^{mm} de mercure, et elle n'augmente pas après un temps plus long. Jusque vers 300°, cette tension, qui est très-faible, atteint rapidement son maximum. A 350°, elle atteint 8^{mm}; à 400°, après cinq heures, 16^{mm}. A 500°, la pression atteint 343^{mm}, mais après sept heures; dans ce cas, la tension augmente peu à peu.

Par le refroidissement lent ou rapide, il ne se manifeste pas de diminution dans la tension de l'oxygène.

La dissociation de l'oxyde de mercure est donc normale jusqu'à une certaine température, sauf que la tension atteinte ne diminue pas par le refroidissement. Passé cette température, il n'y a pas de tension maximum, et le degré de décomposition de l'oxyde est fonction du temps. Après un temps assez long, cette décomposition serait totale. Cette température est située vers 400°.

Sur l'activité chimique du spectre; par J.-W. DRAPER (1).

L'auteur, continuant ses recherches avec un actinomètre à mélange de chlore et d'hydrogène, arrive aux conclusions suivantes :

1° Le premier effet de la lumière est une dilatation du mélange; 2° Le volume de celui-ci reste ensuite stationnaire; 3° Il diminue par la formation et l'absorption de l'acide chlorhydrique.

Un écran de chlore est très-actif pour arrêter les rayons qui agissent sur le mélange sensible. Un écran de même épaisseur et formé par le mélange de chlore et d'hydrogène est moins actif. L'hydrogène n'augmente pas le pouvoir absorbant du chlore. Cette conclusion devrait, semble-t-il, être confirmée par l'examen comparatif de la transparence actinique d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'air.

**Sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore;
par M. Ad. WURTZ (2).**

On sait que la densité de vapeur du perchlorure de phosphore présente une anomalie. Prise vers 330°, elle correspond à une condensation en quatre volumes, et, prise à 282°, en trois volumes.

(1) *American Journal of Science*, (3), v, p. 91. — 1873.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 601. — 10 mars 1873.

M. Cahours en avait conclu que la densité normale du perchlorure de phosphore est celle qui répond à quatre volumes, que, par conséquent, elle représente une combinaison *moléculaire* de deux volumes de protochlorure et de deux volumes de chlore.

Les chiffres obtenus par M. Cahours admettent une autre interprétation : la densité 5,078 qu'il a trouvée à 182° et qui répond à trois volumes, paraît répondre à un mélange de vapeur normale (condensée en deux volumes) et de vapeur dissociée (occupant quatre volumes). Ce phénomène de dissociation, qui commence à une température voisine du point d'ébullition du perchlorure de phosphore, s'accroît à mesure que la température s'élève, et se complète à 336°.

M. Wurtz a cherché à ralentir ou à empêcher ce phénomène. Il a d'abord eu recours à la méthode de MM. Wanklyn et Playfair, en faisant diffuser de la vapeur de perchlorure dans l'air, de manière à abaisser la température de volatilisation, et, par conséquent, à diminuer sa dissociation. L'opération s'exécutait dans un ballon placé dans un bain de paraffine ; on fermait la pointe du ballon dès que les dernières parcelles de perchlorure avaient disparu. Après la pesée du ballon, il s'agissait de mesurer le volume de l'air restant dans le ballon, ce qui a été fait de la manière ordinaire. En retranchant le volume de cet air ramené à 0° et à la pression normale du volume total d'air et de vapeur de perchlorure, on obtenait le volume de la vapeur du perchlorure, et, par conséquent, sa densité. La tension de cette vapeur était égale à la pression atmosphérique diminuée de la tension de l'air restant dans le ballon.

Les expériences ont été faites aux températures de 145°, 137° et 129°; la pression partielle supportée par la vapeur diffusée s'est trouvée comprise, dans onze expériences, entre les limites extrêmes 148^{mm} et 391^{mm}; la densité de cette vapeur variait de 6,70 à 6,118, soit environ 6,5 en moyenne, chiffre situé bien plus près de 7,217 (densité calculée pour deux volumes) que de 3,61 (densité calculée pour quatre volumes). Ces résultats semblent indiquer que la vapeur de perchlorure de phosphore rentre dans la règle commune. En résumé : en diminuant la pression dans une certaine mesure, on abaisse la température de vaporisation du perchlorure, et comme la chaleur est le principal agent de dissociation, on empêche en partie cette dernière.

Dans une autre série d'expériences, M. Wurtz a cherché à pré-

venir cette dissociation par un autre moyen. Ce moyen consistait à faire diffuser la vapeur du perchlorure dans un espace saturé d'un des produits de la dissociation, le protochlorure de phosphore.

Une petite quantité de perchlorure de phosphore, préalablement distillé et pulvérisé, puis chauffé dans un courant de gaz carbonique sec, était introduit dans un ballon à densité, bien desséché et taré; on y ajoutait ensuite un excès de protochlorure de phosphore purifié par plusieurs distillations. On coupait ensuite par le milieu la pointe effilée du ballon, on lavait avec soin la partie détachée et on la mettait de côté. Le ballon était ensuite chauffé dans un bain de paraffine contenu dans un vase de verre, de manière à pouvoir bien observer l'intérieur du ballon. Quand la dernière parcelle de perchlorure était volatilisée, on fermait la pointe du tube. Le ballon étant refroidi et nettoyé, on le pesait avec la portion détachée du col.

La pesée donnait un excès de poids représentant la différence de poids du ballon rempli de vapeur chaude et du ballon rempli d'air froid. Connaissant la capacité du ballon, on pouvait donc calculer le poids du mélange de vapeurs de perchlorure et de protochlorure. Pour apprécier les proportions de ces deux chlorures, on analysait le contenu du ballon. Pour cela, on y faisait entrer de l'eau bouillie; on avait ainsi une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, dans laquelle on dosait l'acide chlorhydrique. Connaissant le poids total des chlorures et la quantité de chlore, on avait les éléments nécessaires pour calculer le poids de chacun des chlorures, et, par conséquent, le volume que le poids de protochlorure occupait dans le mélange de vapeur, le volume total de ce mélange étant donné par la capacité du ballon.

M. Wurtz réunit dans un tableau toutes les données relatives à douze expériences faites à des températures variant de 160° à 175° environ. Les résultats sont résumés comme suit :

La première ligne indique la densité trouvée pour le perchlorure; la seconde, la pression partielle en millimètres de mercure que supportait la vapeur :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
7,25	7,38	7,74	7,06	7,03	8,30	6,88	7,16	7,44	6,80	7,00	6,68
194	338	168	271	343	174	411	394	214	413	318	423

Parmi les chiffres obtenus, sept se confondent sensiblement avec la densité théorique 7,27; quatre autres s'en rapprochent plus ou moins; un seul, 8,30, montre un écart notable; cela tient à ce qu'il est déduit du poids de 39^{cc},5 de vapeur de perchlorure, volume peu considérable; la moindre erreur d'analyse a dû affecter considérablement le résultat. C'est là le côté délicat de la méthode, si l'on pense que la différence de composition du protochlorure et du perchlorure se traduit par une différence de 7,68 % dans la quantité de chlore.

La moyenne des résultats est exprimée par le chiffre 7,226 (la théorie exige 7,217). On est autorisé à conclure de là que la vapeur de perchlorure de phosphore présente la condensation normale en deux volumes, lorsqu'on parvient à empêcher sa dissociation.

Il est permis de tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

« La densité de vapeur normale de perchlorure de phosphore est celle d'une combinaison *atomique* non dissociée. Si deux volumes de vapeur de protochlorure renferment 3 atomes de chlore pour 1 atome de phosphore, deux volumes de vapeur de perchlorure renferment 5 atomes de chlore pour 1 atome de phosphore. Il n'y a aucune raison d'admettre que, parmi ces 5 atomes de chlore, 2 soient dans un autre état que les 3 autres. Tous les 5 sont combinés avec 1 atome de phosphore, et les 6 atomes ainsi unis forment la combinaison *atomique*, qui est le perchlorure de phosphore. Si donc, dans le protochlorure, combinaison non saturée, le phosphore ne manifeste que 3 atomicités, comme dans l'hydrogène phosphoré, il en manifeste 5 dans le perchlorure; dans ce dernier, le phosphore joue le rôle d'un élément pentatomique. »

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une nouvelle combinaison ayant la composition de l'acide cyanhydrique; par M. O. LANGE (1).

Ayant cherché à fixer une molécule d'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine, pour obtenir une cyanochlorhydrine, l'auteur est arrivé à un résultat tout à fait inattendu.

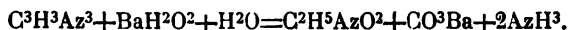
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 99. — 1873, n° 3.

De l'acide cyanhydrique anhydre fut enfermé dans des tubes scellé avec de l'épichlorhydrine, puis exposé au soleil. Après trois mois, le contenu des tubes était noir et solide. On arrive plus rapidement au même résultat en chauffant les tubes à 40 ou 60°, mais pas plus haut, pendant quinze jours. Le contenu des tubes, dissous dans l'eau et agité avec de l'éther, cède à celui-ci une matière cristallisable dans l'éther, dans l'alcool ou dans l'eau en cristaux rouge brun, présentant l'aspect de l'acide cyanurique. L'auteur l'a obtenu rarement incolore, aussi les analyses n'ont-elles pas donné des résultats constants. Ceux-ci se rapprochent de la formule CAzH .

Les cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'éther. Leur solution est aqueuse et neutre; chauffée, elle laisse déposer des flocons ulmiques. La baryte la décompose en donnant, outre de l'ammoniaque et du carbonate de baryum, une solution qui, privée de la baryte par l'acide carbonique, fournit un corps cristallisable qui paraît être du glyco-colle $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2$.

La formation du glyco-colle, dans ces conditions, conduit à penser que le nouveau corps représente un polymère de l'acide cyanhydrique.

L'action de la baryte serait alors



Transformation de la glycérine en acétone; par M. O. LANGE (1).

De la dichlorodibromacétone cristallisée (obtenue par l'action du brome sur la dichlorhydrine) fut chauffée au-dessus de 40° avec de l'eau acidulée et de la grenaille de zinc. Après quelques semaines, la liqueur fournit à la distillation un liquide bouillant vers 58°, comme l'acétone, et une petite quantité d'un autre corps (passant de 60 à 63°) qui est probablement du bromure d'isopropyle produit par une réaction secondaire. La séparation de ces deux corps, dont le point d'ébullition est si voisin, se fait facilement par le bisulfite.

L'acide iodhydrique fournit de même de l'acétone.

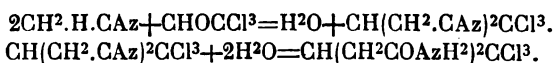
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 98. — 1873, n° 3.

Action du chloral sur l'acétonitrile, par M. H. HUEBNER (1).

M. Baeyer a obtenu une combinaison $C(C^6H^5)^2H.CCl^3$ par la réaction du chloral, de la benzine et de l'acide sulfurique.

L'acétonitrile et le chloral fournissent une combinaison analogue, à laquelle MM. Huebner et Schreiber (2) avaient assigné une formule erronée.

Elle se forme d'après les équations :

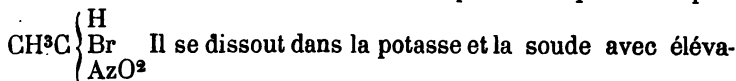


C'est cette amide qui est le corps précédemment décrit.

Sur les dérivés nitrés de la série grasse; par MM. V. MEYER et C. WURSTER (3).

Le brome, en réagissant sur le sodium-nitréthane, donne un dérivé bromé, à odeur très-irritante. Le produit brut distille entre 100 et 160°; les premières portions sont du nitréthane; celles qui passent de 140 à 160° correspondent par leur composition à un mélange de *bromonitréthane* et de *dibromonitréthane*; leur séparation complète par distillation fractionnée est presque impossible; cependant le premier ne peut s'isoler que de cette manière, en ne recueillant que ce qui distille de 145 à 148°. Sa composition répond alors sensiblement à la formule $C^2H^4 \begin{Bmatrix} Br \\ AzO^2 \end{Bmatrix}$ (les chiffres trouvés pour le brome sont environ de 1 % trop forts).

Le *monobromonitréthane* fonctionne comme acide, comme le nitréthane lui-même, et sa constitution peut se représenter par



Tous ces sels sont assez altérables et donnent facilement du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 109. — 1873, n° 3.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 338.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 94. — 1873, n° 3. — Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 214 et 216.

chlorure alcalin; aussi ne peut-on en séparer de nouveau le bromonitréthane pur. Le produit oléagineux qui se sépare renferme un autre corps, probablement du nitralcool.

Le dibromonitréthane $\text{CH}^3\text{-C} \begin{cases} \text{Br} \\ \text{Br} \\ \text{AzO}^2 \end{cases}$ ne peut se séparer du mé-

lange primitif par distillation; mais on peut l'isoler en agitant ce mélange avec de la potasse : le dérivé monobromé s'y dissout, tandis que le dérivé bibromé, qui ne possède plus de caractères acides, comme le montre sa formule, se sépare sous la forme d'une huile dense inaltérable par la potasse la plus concentrée. Lavé à l'eau, puis desséché, le dibromonitréthane constitue une huile dense, liquide et mobile, distillant entièrement de 162 à 164° (non corrigé).

Sur la dextrine; par M. C. BARFOED (1).

L'auteur fait connaître une réaction qui permet de constater la présence d'une faible quantité de glucose mélangé à de la dextrine. Une dissolution d'acétate de cuivre neutre donne, à la température ordinaire et au bout de quelque temps, avec une solution de glucose, un précipité rouge d'oxydure de cuivre. Une solution de dextrine, au contraire, reste limpide pendant plusieurs jours dans les mêmes conditions. A l'ébullition, il y a un peu de réduction.

Une solution du même acétate, additionnée d'un peu d'acide acétique, donne avec le glucose, après une ébullition peu prolongée, un précipité rouge. La dextrine, au contraire, ne détermine pas de réduction.

La solution doit renfermer une partie d'acétate neutre de cuivre, 15 parties d'eau; 200° de ce liquide sont additionnés de 5° d'acide acétique à 38 centièmes.

La sensibilité de ce réactif est telle qu'on parvient à constater la présence de glucose dans un mélange n'en renfermant pas plus d'un millième et en prenant environ un décigramme de substance.

En faisant quelques expériences sur la fermentation de la dextrine pure, l'auteur a constaté qu'elle peut éprouver la fermentation alcoolique; celle-ci est beaucoup plus lente qu'avec du glucose, elle est accélérée par une élévation de température et peut se

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 334. — 1872.

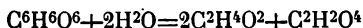
prolonger très-longtemps ; la transformation de la dextrine en glucose dans le mélange en fermentation ne peut être démontrée.

On peut encore reconnaître le glucose au moyen du même réactif en présence du sucre de canne et du sucre de lait, ces deux corps se comportant, à l'égard du réactif, comme la dextrine. Toutefois il ne faut pas que la solution de sucre de lait soit trop concentrée, car dans ce cas elle réduit le réactif à chaud et au bout de quelque temps.

Recherches sur les acides mucique et pyromucique ;
par M. H. LIMPRICHT (1)

Ce mémoire très-étendu contient un ensemble de recherches sur les dérivés de l'acide mucique, que l'auteur a faites en partie seul, en partie avec plusieurs de ses élèves, MM. Marquardt, Rohde, Delbrück, Lessing. Ces travaux se trouvant déjà consignés partiellement dans des notices préalables (2), nous ne rapporterons ici que les faits non encore publiés.

ACIDE MUCIQUE. — L'acide dichloromuconique $C^6H^4Cl^2O^4$, produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide mucique, ne fixe pas de brome, même à 100° ; à 140° la majeure partie s'altère profondément en donnant des gaz et d'autres produits non étudiés. La potasse alcoolique en excès le dédouble à 120° - 200° en acides oxalique et acétique ; au-dessous de cette température l'action est très-incomplète. L'acide $C^6H^6O^6$, produit normal, de la réaction, subit probablement, sous l'influence de l'eau, le dédoublement exprimé par l'équation :



L'amalgame de sodium transforme l'acide dichloromuconique en acide *hydromuconique* $C^6H^8O^4$ (3) et finalement en acide *adipique* $C^6H^{10}O^4$. Partant de cet acide hydromuconique, on a préparé la série suivante d'acides :

Ac. hydromuconique..... $C^6H^8O^4$.

Ac. bromhydromuconique..... $C^6H^7BrO^4$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 253.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 527, et t. XIV, p. 261.

(3) L'auteur appliqué le nom d'acide hydromuconique à l'acide $C^6H^8O^4$ que jusqu'à présent on avait désigné sous celui d'acide muconique ; il réserve ce dernier nom à l'acide $C^6H^6O^4$, qui se trouve décrit plus loin.

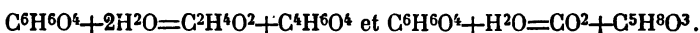
Ac. dibromadipique.....	$C^6H^8Br^2O^4$.
Ac. tribromadipique.....	$C^6H^7Br^3O^4$.
Ac. tétrabromadipique.....	$C^6H^6Br^4O^4$.
Ac. adipique.....	$C^6H^{10}O^4$.
Ac. oxhydromuconique.....	$C^6H^8O^5$.
Ac. dioxyadipique.....	$C^6H^{10}O^6$.
Ac. trioxyadipique.....	$C^6H^{10}O^7$.

Ces composés ont déjà été décrits antérieurement; l'acide dibromadipique n'a pas été obtenu à l'état de pureté parfaite; il est en aiguilles fusibles entre 115 et 120°, et fournit l'acide dioxyadipique, sous l'influence de l'oxyde d'argent.

L'auteur a obtenu un acide dibromadipique qui diffère du précédent, en ajoutant deux atomes de brome à une solution concentrée et légèrement chaude d'acide hydromuconique dans l'acide acétique cristallisable. Après vingt-quatre heures, la presque totalité du brome a disparu et le liquide se trouve rempli de cristaux; lorsqu'on a employé un excès de brome, le produit obtenu est le même, seulement l'eau mère contient du brome libre. Le produit bromé, purifié par une cristallisation dans l'eau chaude, forme de petites aiguilles réunies en mamelons, très-solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 190° et se décompose vivement un peu au-dessus; l'eau l'attaque vers 170°, mais ne donne pas de réaction nette.

Cette substance possède la composition de l'acide *dibromadipique* $C^6H^8Br^2O^4$; son sel de *baryum* forme une masse cristalline qui retient encore de l'eau à 100° et renferme $C^6H^8Br^2O^4, Ba + H^2O$. L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, le convertit en acide hydromuconique; l'oxyde d'argent humide donne de l'acide muconique $C^6H^6O^4$. On ajoute de l'oxyde d'argent à une solution chaude d'acide dibromadipique jusqu'à ce que le premier ne se transforme plus en bromure; on filtre, on débarrasse au moyen de l'hydrogène sulfuré, le liquide de l'argent qu'il contient, on filtre de nouveau et l'on évapore au bain-marie. Lorsque le liquide est suffisamment concentré, il laisse déposer de grands cristaux incolores, clinorhombiques, d'acide muconique, qu'on purifie complètement par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et fond un peu au-dessus de 100° (dans quelques cas, on a obtenu des cristaux fusibles à 125°). Au-dessus de cette température, il dégage de l'acide carbonique et subit une décomposition profonde.

L'acide muconique est monobasique ; le sel de *baryum* ($C^6H^5O^4$)²Ba forme des cristaux mamelonnés qui retiennent encore 4 mol. d'eau à 100°. Le sel de sodium ne cristallise pas ; l'acide exige 15,9 % de sodium pour la neutralisation (calc. 16,2 %). La solution du sel ammoniacal ne précipite pas le sulfate de cuivre, mais il donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, caséeux, noircissant bientôt. Le brome n'agit que très-lentement sur la solution aqueuse de l'acide. Chauffé avec de l'eau de baryte, il donne les acides carbonique, acétique et succinique et un quatrième acide incristallisable qui paraît renfermer $C^5H^8O^3$. Ces transformations sont expliquées par les équations suivantes :



II. ACIDE PYROMUCIQUE. — Cet acide s'obtient très-facilement à l'état de pureté par la distillation de l'acide mucique, mais le rendement est trop faible. L'auteur a donc cherché un autre procédé et s'est arrêté à l'oxydation du furfurool, qui n'est autre que l'aldéhyde pyromucique. Cette oxydation peut se faire avec l'oxyde d'argent, mais le rendement en acide pyromucique n'atteint que 14 % du furfurool employé ; il est beaucoup plus avantageux de traiter ce corps par portions de 25 grammes par son volume d'une solution de potasse d'une concentration telle que l'action commence immédiatement, sans cependant devenir trop énergique. Après peu de temps, le liquide laisse déjà déposer des cristaux de pyromucate de potassium ; quand il est parfaitement froid, on agite à plusieurs reprises avec de l'éther, qui s'empare d'une certaine quantité de furfurool non attaqué et de l'alcool *furfurolique* $C^5H^6O^2$ (?) formé en même temps que l'acide pyromucique. Les cristaux du sel de potassium sont ensuite séparés par filtration, dissous dans peu d'eau, et décomposés par l'acide chlorhydrique. Après vingt-quatre heures, l'acide pyromucique a cristallisé ; on le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante en ajoutant du charbon animal. La solution acide en contient encore en dissolution qu'on enlève en agitant avec de l'éther. On obtient ainsi en acide pyromucique 33 % du furfurool employé.

L'acide iodhydrique transforme l'acide pyromucique à 140° en une masse noire goudronneuse. L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide est très-complexe et donne des produits passant de 175 à 250° et au-dessus, que l'auteur n'a pas étudiés.

L'acide pyromucique, soumis à la distillation avec les bases for-

tes, se dédouble en acide carbonique et en un corps C^4H^4O très-volatil, que l'auteur nomme *tétraphénol* : $C^5H^4O^3 = CO^2 + C^4H^4O$.

Cette substance se trouve déjà décrite dans ce recueil (1870, t. XIII, p. 527); nous ajouterons que le sodium, en présence de l'acide carbonique, n'agit pas sur elle; qu'elle n'est pas altérée en solution alcoolique par l'amalgame de sodium et que les bisulfites alcalins ne s'y combinent pas. Les acides la convertissent avec une extrême énergie en rouge de pyrol; cette polymérisation est accompagnée d'une élimination d'eau, et le produit formé renferme



Les agents oxydants (oxyde puce de plomb ou bichromate de potassium et acide sulfurique) fournissent avec l'acide pyromucique des produits analogues à ceux que donne le brome en présence de l'eau.

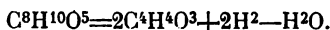
Le brome agit déjà à la température ordinaire sur l'acide pyromucique : il se dégage de l'acide carbonique, il se sépare en quantité variable une huile insoluble et il se forme plusieurs substances renfermant C^4 . La proportion de ces substances varie beaucoup, et quoique l'auteur ait beaucoup changé les conditions de l'expérience, il n'est pas arrivé à préciser les circonstances dans lesquelles l'un ou l'autre se forme principalement; 1 molécule d'acide exige 4 atomes de brome; lorsqu'on emploie moins de brome, il reste de l'acide pyromucique non décomposé; avec plus de brome le liquide reste coloré longtemps en jaune, et le brome libre ne disparaît qu'à chaud.

La solution résultant de l'action du brome sur l'acide contient, dans la plupart des cas, le composé $C^4H^4O^3$, formé d'après l'équation :

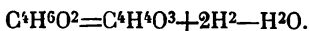


Mais ce corps étant très-altérable, son extraction présente quelques difficultés. On agite le liquide aqueux (non évaporé) avec de l'éther, on chasse ce dissolvant par la distillation et l'on expose le résidu à l'air sec; ou bien on précipite tout l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent; on débarrasse par l'hydrogène sulfuré le liquide de l'argent qu'il contient, on l'épuise à plusieurs reprises par l'éther, et l'on distille ce dernier; enfin, on peut évaporer directement le liquide exempt d'acide bromhydrique; mais, pendant l'opération, une partie de la substance se décompose et le produit brunit. Dans tous les cas, on obtient un résidu sirupeux qui

se remplit de cristaux lorsqu'on l'expose pendant huit à quinze jours dans l'air sec; ces cristaux, purifiés par lavage avec peu d'eau, par compression, par deux cristallisations dans l'eau (par évaporation lente) renferment $C^4H^4O^3$. Ce composé est blanc, acide, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il ne forme pas de cristaux distincts. Il paraît fondre à une température très-peu élevée, mais on n'a pu déterminer son point de fusion: déjà au-dessous de 100° , il se colore en brun et se décompose. Les alcalis le colorent en jaune. Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à la solution aqueuse, elle reste incolore jusqu'au point de neutralisation; le moindre excès de baryte la colore immédiatement en jaune, en même temps qu'il se forme un précipité jaunâtre soluble dans les acides et reprecipitable par l'ammoniaque. L'addition d'alcool à la solution saturée par le baryte, mais encore légèrement acide, produit un précipité blanc qui, séché dans le vide et à 100° , renferme $(C^4H^3O^3)^2Ba$; on obtient le même sel en faisant bouillir la substance avec un excès d'eau de baryte et lavant avec de l'eau à l'abri de l'acide carbonique. Le sel barytique, décomposé par l'acide sulfurique, donne de nouveau le corps $C^4H^4O^3$. L'acétate de plomb produit dans sa solution aqueuse un précipité blanc, soluble à chaud. Ce composé paraît être l'aldéhyde de l'acide fumarique; il réduit le nitrate d'argent légèrement ammoniacal et fixe l'hydrogène naissant, mais en éliminant de l'eau; l'auteur a obtenu dans une expérience un produit très-soluble et difficilement cristallisable, de la formule :



Dans une autre expérience, il a obtenu un produit analogue par ses caractères physiques, mais renfermant :



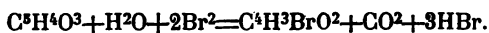
Ces deux substances ne précipitent plus par l'eau de baryte. Le corps $C^4H^4O^3$, en solution éthérée, donne avec l'ammoniaque un précipité brun, très-soluble dans l'alcool faible et dans l'eau; il ne se combine pas aux bisulfites.

Dans certains cas, l'auteur n'est pas parvenu à préparer le composé $C^4H^4O^3$; il a obtenu alors un sirop épais, qui se colorait bien en jaune par l'eau de baryte, mais d'où il n'a pas pu extraire un corps cristallisé.

Lorsqu'on évapore directement la solution résultant de l'action du brome sur l'acide pyromucique, on obtient des croûtes cristallines d'acide fumarique $C^4H^4O^4$ (identique avec l'acide ordinaire).

L'eau mère ne donne par l'évaporation que des produits goudronneux, mais peut être utilisée avantageusement pour la préparation de l'acide mucobromique $C^4H^3Br^2O^3$.

Dans une expérience, l'auteur est arrivé à un tout autre résultat; il a ajouté 4 atomes de brome à 1 molécule d'acide pyromucique délayé dans son volume d'eau et refroidi. Le brome a disparu rapidement, et après quelques instants la masse s'est échauffée; à ce moment, on a refroidi brusquement avec de l'eau glacée: le liquide s'est pris en une masse de cristaux blancs. Ce corps est volatil et peut être purifié par distillation avec les vapeurs aqueuses. Il forme des aiguilles groupées en barbes de plume, d'une odeur camphrée, fusibles à 84° . Il est insoluble dans l'eau, même bouillante, mais se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule $C^4H^3BrO^3$:



La potasse alcoolique à 180° ne l'attaque pas.

L'amalgame de sodium, en présence de l'alcool, lui enlève facilement l'hydrogène, et donne un liquide incolore, plus lourd que l'eau dans laquelle il est insoluble, très-volatil, d'une odeur de benzine. Ce corps, renfermant $C^4H^4O^2$, n'est attaqué ni par le sodium, ni par l'acide chlorhydrique, ni par les alcalis; il ne se combine pas non plus aux bisulfites alcalins.

Le seul produit que donne l'acide pyromucique, avec un excès de brome en vase ouvert, est l'acide *mucobromique* $C^4H^3Br^2O^3$, qui n'est autre qu'un produit de substitution bibromé du dérivé $C^4H^4O^3$ décrit plus haut (on ne connaît pas encore le produit monobromé).

L'acide mucobromique, chauffé avec 6 atomes de brome et de l'eau en vase clos à $120-130^\circ$, donne de l'acide carbonique, de l'acide *tétrabromobutyrique* (?) $C^4H^4Br^4O^2$, de l'acide *dibromofumarique* (?) $C^4H^2Br^2O^4$, de l'*hydrure d'éthyle penta- et hexabromé*. Lorsqu'on emploie moins de 6 atomes de brome, une partie de l'acide reste inattaquée; après trois à quatre heures de chauffe, le brome a disparu, et, à l'ouverture des tubes, on constate un dégagement considérable d'acide carbonique. La solution aqueuse, séparée de l'huile insoluble bromée, fournit par l'évaporation d'abord des lamelles peu solubles et ensuite des mamelons.

Ces derniers sont difficiles à obtenir à l'état de pureté; après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ils fondaient de

108° à 120°. A l'analyse, ils donnent des chiffres intermédiaires entre l'acide *dibromofumarique* $C^4H^2Br^2O^4$ et son *anhydride* $C^4Br^2O^3$. Chauffés dans un courant de gaz carbonique à 100-105°, ils fournissent un sublimé d'aiguilles blanches, très-volatiles et fusibles entre 95° et 120°; ce corps offre la composition de l'*anhydride* $C^4Br^2O^3$.

Cet anhydride attire peu à peu l'humidité de l'air; sa solution dans l'eau de baryte, faite en évitant toute élévation de température, laisse déposer par l'évaporation des tables incolores. Ce sel barytique renferme, après dessiccation dans le vide, $C^4Br^2O^4.Ba + 2H^2O$. L'eau mère des cristaux, précipitée par l'alcool, donne un sel de baryum lamelleux, ne contenant qu'une molécule d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100°.

La solution de l'acide dibromofumarique précipite par le nitrate d'argent et l'acétate de plomb; ce dernier précipité est soluble dans un excès de réactif.

L'acide décrit ici est isomérique avec l'acide dibromomaléique de Kekulé.

Les lamelles peu solubles, mentionnées plus haut, se dissolvent dans l'eau chaude et cristallisent de nouveau après quelques jours en belles tables clinorhombiques, fusibles à 115°. Ce corps est acide et possède la composition de l'acide *tétrabromobutyrique* $C^4H^4Br^4O^2$. Le nitrate d'argent précipite tout de suite du brome d'argent dans la solution ammoniacale de l'acide.

L'huile insoluble qui se forme dans l'action de 2 atomes de brome sur 1 molécule d'acide mucobromique ne tarde généralement pas à se solidifier; la masse solide, purifiée par cristallisation dans l'alcool, se présente en longues aiguilles incolores, fusibles à 50-52°, de la formule de l'*éthane pentabromé* C^2HBr^5 ; la potasse alcoolique le transforme en éthylène perbromé, fusible à 50°.

Lorsqu'on emploie 6 atomes de brome pour 1 molécule d'acide mucobromique, l'huile insoluble se fige très-vite et fournit des prismes incolores, qui se décomposent vers 200-210°, sans fondre; ce corps n'est autre que l'*éthane perchloré*, C^2Br^6 de M. Reboul.

Acide isopyromucique.— Cet acide, isomère de l'acide pyromucique, se produit en même temps que celui-ci dans la distillation de l'acide mucique. Comme il est beaucoup plus soluble que son isomère et qu'il ne décompose les carbonates que très-lentement, on peut le préparer en traitant l'acide pyromucique brut par peu

d'eau, ou par du carbonate de baryum. L'acide isopyromucique, restant libre dans le liquide, en est enlevé par l'éther et purifié par cristallisations lentes dans l'eau, ou plus avantageusement par une sublimation à 100° dans un courant d'acide carbonique.

L'acide isopyromucique $C^5H^4O^3$ forme alors de petites lamelles blanches qui se colorent en jaune à l'air et qui se ramollissent vers 70°, mais qui ne fondent complètement qu'à 82°. Il est extrêmement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; les alcalis le brunissent; l'eau baryte en excès produit un précipité volumineux; à chaud, la solution se colore en rouge intense. L'acide isopyromucique est monobasique; le sel de *baryum* renferme $(C^5H^3O^3)^2Ba$, et le sel de *plomb* $(C^5H^3O^3)^2Pb + H^2O$; ce dernier constitue un précipité cristallin, peu soluble, qui noircit à 150°. Le sel d'*argent* forme un précipité blanc, noircissant immédiatement; le *chlorure ferrique* colore la solution de l'acide libre en un vert intense qui passe au rouge brun par l'ébullition.

Le brome est vite absorbé par une solution d'acide isopyromucique; il se sépare d'abord une huile, puis des lamelles cristallines jaunâtres; le liquide contient enfin de l'acide mucobromique.

Alcool furfurolique.—Cette substance se forme en même temps que l'acide pyromucique dans l'action de la potasse alcoolique sur le furfurole; il est contenu dans la solution étherée qu'on obtient dans la préparation de l'acide pyromucique (V. plus haut).

On chasse l'éther par la distillation, on ajoute de l'eau au résidu, l'on distille à feu nu aussi longtemps qu'il passe du furfurole non attaqué, et l'on concentre le résidu au bain-marie.

L'alcool furfurolique $C^5H^6O^2$ (?) ne peut être distillé; à chaque distillation, la plus grande partie se résinifie et il passe de l'eau qui entraîne une certaine quantité d'alcool non décomposé. Une fois, on a obtenu un liquide incolore passant entre 170 et 180°, dont la composition se rapprochait de celle exigée par la formule $C^5H^6O^2$. Ce liquide se colorait bientôt en vert et finissait par se transformer en une masse visqueuse. Il était soluble dans l'alcool et l'éther et dans 20 p. d'eau; les acides le décomposaient avec une extrême énergie, en le transformant en rouge de pyrol.

L'auteur a, en outre, analysé différents produits dont la composition se rapprochait de celle de l'hydrate $3C^5H^6O^2, 2H^2O$. L'alcool furfurolique, chauffé doucement avec de la potasse en poudre, se décompose violemment en donnant les acides formique, acétique et succinique.

**Sur les produits nitrés des acides dibromo-phénolsulfoniques ;
par MM. H.-E.-ARMSTRONG et Fred. D. BROWN (1).**

L'acide *phénolsulfonique* a été obtenu en chauffant pendant 15 heures à 100°, poids égaux de phénol et d'acide sulfurique ordinaire. On a transformé par cette action prolongée de la chaleur l'acide *méta*, en acide *para*-sulfonique.

On a purifié le sel de potassium par cristallisation et on a ajouté du brome (Br^4) dans la solution maintenue froide de ce sel, en agitant continuellement. La liqueur contient du dibromo-phénol-parasulfonate de potassium qui cristallise en très-fines aiguilles et qu'on peut obtenir en plus gros cristaux en chauffant la solution, puis en la laissant refroidir. Si la liqueur s'échauffe pendant l'addition du brome, il se forme un corps insoluble dans l'eau, le *tribromophénol* cristallisant dans l'alcool aqueux en belles aiguilles fusibles à 95°. On a analysé le *dibromophénol-parasulfonate de baryum* ($\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{OHSO}^3$) ^{2} $\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ et celui de sodium



Le premier s'obtient en fines aiguilles en ajoutant BaCl^2 au sel de potasse. Le second a été formé par l'action du brome sur le phénolparasulfonate de sodium : aiguilles soyeuses très-solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

Le dibromophénolparasulfonate de sodium ou de potassium, tel qu'il résulte de l'action du brome, a été évaporé à sec et projeté par petites portions dans l'acide nitrique ($D = 1,36$) maintenu à zéro. On a obtenu ainsi, presque sans dégagement de brome, des produits nitrés peu solubles qu'on a séparés par dissolution dans le carbonate de potassium et cristallisation fractionnée :

1° Principal produit, *dibromonitrophénol* fusible à 132° (non corrigé), (a) mêlé de traces d'un corps isomérique, (c) fondant à 117,5; — 2° *bromodinitrophénol*, fusible à 117° (b); — 3° *bromonitrophénolsulfonate de potassium* (d). Si la réaction s'effectue à une plus haute température, il y a dégagement de brome; il se forme relativement plus du corps (b), mais la réaction est encore la même.

a) *Dibromonitrophénol* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2(\text{AzO}^2)\text{OH}$. Il fond à 132° et se décompose à cette température avec émission de bioxyde d'azote :

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. x, p. 857. — 1872.

il paraît identique au corps obtenu par Brunck par l'action du brome sur l'orthonitrophénol, malgré le point de fusion (141°) donné par cet auteur, qui indique l'existence de deux sels de potassium : l'un, anhydre, en aiguilles orange ; l'autre, en lames jaune pâle avec $2\text{H}^2\text{O}$.

b) *Dinitrobromophénol* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)^2.\text{OH}$. Il fond à 117° ; il est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare en fines aiguilles presque incolores. On a analysé le *sel de potassium* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)^2\text{OK} + \text{H}^2\text{O}$. Aiguilles minces d'un jaune brillant, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid.

Sel de baryum $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)^2\text{O})^2\text{Ba} + 4 \text{ à } 5\text{H}^2\text{O}$. Petites aiguilles courtes, presque insolubles dans l'eau froide, d'une couleur orange plus ou moins foncé, selon la concentration et la température où s'est effectuée la cristallisation. Ces différences correspondent à des quantités différentes d'eau.

Le *sel de calcium* $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)^2\text{O})^2\text{Ca} + 7 \text{ et } 8\text{H}^2\text{O}$. Le sel à $7\text{H}^2\text{O}$ se sépare, par le refroidissement de la solution concentrée et bouillante, en lames rhombiques d'une couleur orange foncé. Les eaux mères donnent des aiguilles courtes et jaunes renfermant $8\text{H}^2\text{O}$. Les cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$ se transforment d'eux-mêmes en cristaux à $8\text{H}^2\text{O}$ quand on les laisse dans leur eau mère.

Le *dinitrobromophénol* obtenu par Laurent, à l'aide du brome et du dinitrophénol ordinaire, est identique avec celui décrit par l'auteur.

c). *Dibromonitrophénol* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2.\text{AzO}^2.\text{OH}$, fusible à $117^{\circ},5$. Il a été formé sans doute par l'action de l'acide nitrique sur une petite quantité de dibromophénol-*métasulfonate* de potassium. Il est identique avec le produit de l'action de l'acide nitrique sur le dibromophénol ordinaire.

d) $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{OH}(\text{SO}^3\text{H})$ Le sel monopotassique de cet acide est en aiguilles jaunes, minces et soyeuses, très-solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'eau froide. Le sel dipotassique est très-soluble même à froid.

On a obtenu une fois dans la même réaction un acide isomérique avec celui-ci, et dont le sel de potasse, très-peu soluble dans l'alcool, est presque entièrement soluble dans l'eau chaude. Il provient sans doute de quelque impureté.

Action du sodium sur l'aniline; par M. H.-E.-ARMSTRONG (1).

MM. Merz et Weith ont annoncé que le sodium est sans action sur l'aniline. Ceci est vrai pour des températures situées au-dessous du point d'ébullition de l'aniline. Mais si l'on chauffe vers 200° en tubes scellés, il y a mise en liberté d'hydrogène et formation d'une substance résineuse qui paraît être un mélange de $C^6H^5.NaH.Az$ et de $C^6H^5.Na^2Az$. Ce produit se colore à l'air et est décomposé par l'eau en donnant de la soude et de l'aniline.

Avec la méthylaniline, l'action du sodium n'est que partielle à 250° et avec l'éthylaniline, il n'y en a pas encore à 300°.

L'action simultanée de l'acide carbonique et du potassium sur l'aniline donne lieu à du carbonate potassique et à de la diphenylurée, mais seulement en faible quantité.

Action du brome et de l'acide nitrique sur l'acide bromophénol-disulfonique; par M. H.-E. ARMSTRONG (2).

Le phénoldisulfonate potassique, préparé par la méthode de MM. Engelhardt et Latschinoff, a été dissous dans l'eau froide et traité par le brome en proportion requise pour former un dérivé monobromé. On a eu des cristaux aciculaires très-solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'eau froide de *bromophénol-disulfonate de potassium*. Ces cristaux tombent à l'air en une poudre blanche. Si on les projette dans de l'acide nitrique refroidi ($D = 1,36$), on obtient un *bromonitrophénol* identique avec celui résultant de l'action du brome sur le dinitrophénol. Avec de l'acide moins concentré, on obtient une forte quantité de *bromonitrophénol-sulfonate de potassium* sans doute isomérique avec les sels α et β , et auquel l'auteur assigne provisoirement le préfixe γ . On enlève l'excès d'acide par un lavage à l'eau froide, on dissout dans l'eau chaude pour séparer le bromonitrophénol, et on obtient par cristallisation des aiguilles jaunes, contenant sans doute une molécule d'eau : $C^6H^3Br.AzO^2.SO^3K + H^2O$.

On a toujours obtenu, dans la réaction qui donne naissance aux produits nitrés, du *dibromonitrophénol* (fusible à 117°,5). Il paraissait donc probable que le bromonitrophénol-disulfonate était

(1) *Chemical News*, t. xxvii, p. 81.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. x, p. 865. — 1872.

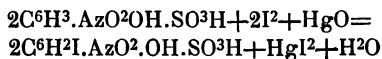
converti par une action plus avancée du brome en *dibromophénol-sulfonate*. Cette supposition a été vérifiée par l'expérience. Une solution de bromophénol-disulfonate a été additionnée de brome (Br^2) ; on a séparé les cristaux de tribromophénol, puis on a évaporé à sec. Le résidu a été traité par l'acide nitrique. Il se forme ainsi du *dibromonitrophénol* (fus. $117^{\circ},5$) avec un peu de *dim-trobromophénol* (fus. 117°).

MM. Armstrong et Brown, ayant fait voir que le dibromonitrophénol fusible à $117^{\circ},5$ est le produit nitré de l'acide dibromophénol-métasulfonique, il s'ensuit que l'acide bromophénol-disulfonique est converti par l'action du brome en acide dibromophénol-métasulfonique et que le sel γ cité plus haut est un dérivé phénol-métasulfonique.

L'auteur rappelle plusieurs cas semblables de formation d'isomères, et est disposé à penser que « si un composé C, capable d'être dérivé de chacun des deux isomères A et B, est reconverti par une réaction inverse en un de ces isomères, cet isomère sera le corps A, si A est un corps de l'*ortho*-série ou de la *méta*-série, B étant dans ce dernier cas de la *para*-série. Dans tous les cas, c'est la transformation qui exige le moins de force qui se produit. »

Sur la formation des acides nitrophénol-sulfoniques substitués ;
par MM. H.-E. ARMSTRONG et Fred.-D. BROWN (1).

On a fait réagir l'iode, en présence de l'oxyde mercurique destiné à absorber l'acide iodhydrique, sur une *solution alcoolique* d'acide nitrophénol-sulfonique. Il s'est formé un acide iodonitrophénol-sulfonique



dont le sel de potassium, qu'on obtient en traitant le liquide filtré par le carbonate de potassium, est très-soluble dans l'eau chaude, très-peu dans l'eau froide, et cristallise en fines aiguilles groupées ensemble, d'un jaune pâle. La solution de ce sel décompose le carbonate de potassium avec effervescence; il se forme un sel dipotassique qui cristallise en prismes rhombiques, anhydres, d'un rouge foncé. On a obtenu le sel monobarytique par double décomposition, en aiguilles jaunes, soyeuses, efflorescentes et contenant $4\text{H}^2\text{O}$.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. x, p. 869. — 1872.

La réaction de l'iode sur l'acide nitrophénol-sulfonique est fortement modifiée dans sa rapidité et même un peu dans ses produits par l'emploi de la solution aqueuse.

Sur la transformation de la méthanitraniline en phénylène-diamine; par MM. Th. ZINCKE et F. SENTENIS (1).

En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la nitraniline fusible à 66°, qui correspond à la benzine bromonitrée fusible à 38° (2), les auteurs ont obtenu la *phénylène-diamine* de Griess. Elle fond à 99°, se sublime en petites tables brillantes et cristallise dans l'éther ou le chloroforme en belles plaques rectangulaires; avec le chlorure ferrique, elle donne la réaction décrite par Griess.

Les auteurs, en nitrant une grande quantité de bibromobenzine solide, n'ont pu constater que la formation d'un *seul* dérivé nitré fusible à 84°. Ce fait vient à l'appui de la position 1.4 des atomes de brome dans la benzine bibromée; un corps de cette formule ne peut donner en effet qu'un dérivé mononitré.

Recherches sur le nitrotoluène; par M. ROSENSTIEHL (3).

Après avoir rappelé que le nitrotoluène liquide donne de la toluidine liquide et le nitrotoluène cristallisé seulement la toluidine cristallisable, l'auteur décrit en détail les distillations fractionnées auxquelles il a soumis le nitrotoluène préparé par M. Coupier. Il a fini par isoler une portion distillant à 221° qui a fourni par la réduction 82,6 % de pseudotoluidine. En continuant les rectifications, pour le détail desquelles nous devons renvoyer un mémoire original, puis en soumettant le produit à l'action de l'acide chromique, l'auteur est arrivé à obtenir un produit ne donnant plus que 8,75 % de toluidine et le reste de pseudotoluidine. Ce nitrotoluène bouillait à 219-220° (non corrigé); il n'est en effet pas attaqué par l'acide chromique, tandis que le nitrotoluène solide fournit de l'acide nitrodraclylique.

Dans l'intention de déterminer si les deux nitrotoluènes α et β proviennent de deux toluènes isomériques, l'auteur avait cherché à convertir les toluidines correspondantes en acides toliques, par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 123, 1873, n° 3.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 355.

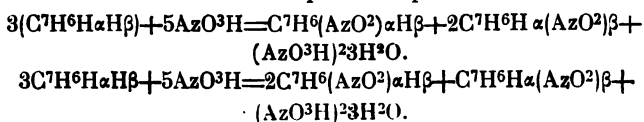
(3) *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. XXVII, p. 433.—Décembre 1872.

la méthode de M. Hofmann, espérant régénérer les hydrocarbures par la distillation de ces acides avec de la chaux, mais le rendement en acides était tellement faible que ces recherches ont été abandonnées. Peu après, M. Berthelot étudia l'action de l'acide iodhydrique concentrée sur les toluidines, et arriva à cette conclusion que les deux toluidines, solide et liquide, régénèrent le même toluène capable de donner de nouveau les deux toluidines; ce n'est donc pas dans le toluène que réside l'isomérisie. Ces recherches de M. Berthelot sont consignées dans une lettre adressée à M. Rosenstiehl, et que ce dernier reproduit dans son Mémoire. M. Berthelot a également constaté que l'on obtient les deux toluidines en partant du toluène qui a subi l'action de la chaleur rouge, ainsi que du toluène dérivé du xylène. Les toluènes d'autres provenances conduisent au même résultat.

Il reste possible, après cela, que tous ces toluènes soient néanmoins un mélange de deux isomères en proportions variables. Les expériences de l'auteur, qui consistaient à étudier attentivement l'action de l'acide nitrique sur le toluène, ont conduit aux conclusions suivantes : 1° il n'y a qu'un seul toluène; 2° par l'action de l'acide nitrique, il se forme toujours simultanément deux dérivés nitrés; 3° les proportions de ces deux isomères varient avec les conditions de l'expérience.

Formation simultanée d'isomères en proportions définies. —

Les expériences précédentes ont révélé un fait inattendu : la formation simultanée des deux nitrotoluènes ne se fait pas en toutes proportions. On n'a pas pu obtenir de nitrotoluènes contenant plus de 64,8 % et moins de 33,3 % de nitrotoluène α ... Ces limites sont entre elles dans le rapport de 2 : 1, ce qui semble prouver que l'action chimique est subie par 3 molécules de toluène à la fois. Tantôt deux de ces molécules se transforment en nitrotoluène α et une seule en nitrotoluène β , tantôt c'est l'inverse qui se produit. Dans l'action de l'acide nitrique, il ne se forme pas d'eau, mais un acide $(\text{AzO}^3\text{H})^2 3\text{H}^2\text{O}$; s'appuyant sur ce fait et représentant le toluène par $\text{C}^7\text{H}^6.\text{H}\alpha\text{H}\beta$, et montrant qu'il renferme 2 atomes d'hydrogène de fonctions différentes, l'auteur représente la formation des nitrotoluènes par les équations :



Ces deux réactions peuvent s'accomplir en même temps. Du fait que la formation de ces isomères a lieu en proportions définies, l'auteur tire cette autre conclusion, qu'il ne se forme que deux nitrotoluènes isomériques et non pas trois, car ce troisième aurait dû se former en même proportion que les autres, et dans ce cas il n'aurait pu échapper à un examen minutieux.

A la vérité MM. Beilstein et Kuhlberg ont obtenu une troisième toluidine (orthotoluidine); seulement elle n'était pas obtenue en partant du nitrotoluène, mais bien de l'acétoluide d'une des deux autres toluidines isomériques. L'auteur pense donc qu'il n'existe que deux nitrotoluènes isomériques. MM. Beilstein et Kuhlberg ont décrit ces nitrotoluènes (1); les observations de l'auteur diffèrent sur quelques points de celles de ces savants.

α *Nitrotoluène* (paranitrotoluène). Il cristallise en prismes incolores; son odeur rappelle celle de l'anis. Il se solidifie à 52° et distille sans altération à 237-238°. Il est presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans son isomère liquide. Il correspond à la toluidine cristallisée. L'acide chromique le transforme en acide nitrodracylique.

α *Binitrotoluène*. On l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur le précédent. Il fond à 70°. Il est attaqué lentement par l'acide azotique, avec formation d'une petite quantité d'un acide que MM. Tiemann et Judson ont reconnu être de l'acide binitrobenzoïque.

β *Nitrotoluène*. On a vu que ce dérivé n'a pas pu être séparé complètement du dérivé α ; celui qui retient 8,75 % de ce dernier bout à 219-220°; s'il en retient environ 14 %, il bout à 221-222°; pour 21 %, il bout à 221-223°. Le produit pur devrait bouillir à 218°. Liquide jaune clair d'une odeur rappelant celle de la nitrobenzine, mais plus faible.

Il correspond à la pseudotoluidine. L'acide nitrique donne à la longue un peu d'acide nitrodracylique, ce qui tient à la présence du nitrotoluène α .

β *Nitrotoluène*. L'acide nitrique de 1,49 de densité agit sur le α nitrotoluène comme sur les toluènes, en donnant deux isomères: le dinitrotoluène α fusible à 70° (la quantité produite est bien supérieure à celle qui correspond à la teneur du nitrotoluène en dérivé α), et un dérivé liquide, sans doute le β dinitrotoluène,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xii, p. 389 et t. xiii, p. 262.

plus dense que l'eau et bouillant à 286°, mais non sans altération. L'auteur termine par quelques considérations sur les recherches de MM. Beilstein et Kuhlberg, d'où il résulte que ces derniers n'ont pas eu entre les mains le nitrotoluène β à l'état de pureté.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer; par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

Les gaz émis par la fonte en fusion résultent souvent, ainsi que l'ont démontré les auteurs (2), de l'action des carbures de fer sur la silice. On peut cependant extraire des gaz du métal fondu sans que cette cause intervienne.

La fonte, portée à une haute température dans une nacelle de charbon, éprouve dans le gaz hydrogène une fusion tranquille; mais si alors on diminue rapidement la pression de l'hydrogène, il se produit un vif dégagement du gaz absorbé; et si l'on refroidit en même temps, le lingot devient rugueux par suite d'un phénomène de *rochage*.

Une fonte phosphorée exige un temps beaucoup plus long pour absorber l'hydrogène. Avec une fonte riche en silicium, il y a si peu de gaz absorbé, qu'il faut presque faire le vide pendant le refroidissement pour provoquer un rochage extrêmement faible.

L'oxyde de carbone ne donne pas les mêmes résultats que l'hydrogène; la fonte en fusion n'en dissout pas sensiblement.

Les auteurs ont contrôlé ces résultats en analysant le gaz dissous ou emprisonné dans la fonte en *gueuse*. Un cylindre de fonte au bois, pesant 500 grammes, a abandonné à 800°, dans le vide sec pendant 190 heures, 16^{cc}7 de gaz renfermant en centièmes :

Acide carbonique.....	3,59.
Oxyde de carbone.....	16,76.
Hydrogène.....	74,07.
Azote	5,58.
	100,00.

La majeure partie de l'oxyde de carbone abandonne le métal en

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 562.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 426.

quelques heures, tandis que l'hydrogène est retenu bien plus énergiquement,

Si le même métal est préalablement maintenu à 800° pendant 48 heures dans une atmosphère d'hydrogène, il dissout environ trois fois plus de gaz que si on opère dans l'oxyde de carbone ; dans le 1^{er} cas, on a pu retirer 46^{cc}6 de gaz, et, dans le second, seulement 16^{cc}9, composés comme il suit :

	Gaz extrait après saturation du métal	
	Dans l'hydrogène.	Dans l'oxyde de carbone.
Oxyde de carbone.....	2,36 %	86,98 %.
Hydrogène	94,42 »	8,87 »
Azote.....	3,22 »	4,15 »
	<u>100,00 »</u>	<u>100,00 »</u>

L'acier fondu, dans les mêmes circonstances, a donné les résultats suivants. 500 grammes de métal au sortir de la forge ont fourni 2^{cc}20 de gaz. Après saturation dans l'hydrogène, il en a fourni 7^{cc}8, et après saturation dans l'oxyde de carbone, 3^{cc}2. Ces gaz renfermaient pour cent volumes :

	Acier au sortir de la forge.	Après saturation	
		Dans l'hydrogène.	Dans CO.
Acide carbonique....	2,27		
Oxyde de carbone....	63,65	11,53	62,50
Hydrogène	22,72	82,05	25,00
Azote.....	11,36	6,42	12,40
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ainsi l'acier dissout beaucoup moins de gaz que la fonte. Pour le fer doux, le volume des gaz dégagés est beaucoup plus considérable que pour l'acier ; il retient avec plus d'énergie l'oxyde de carbone que l'hydrogène. Voici les résultats obtenus avec un cylindre de 2^{cm}6 de diamètre et pesant 500 grammes.

	Gaz extrait du fer doux.	Après saturation du métal	
		par l'hydrogène.	par CO.
	Vol. total — 18 ^{cc} ,5.	Vol. total — 13 ^{cc} ,9.	Vol. total — 14 ^{cc}
Acide carbonique....	11,89 %	»	»
Oxyde de carbone....	58,38	4,31 %	97,85 %
Hydrogène	23,78	71,94	1,43
Azote.....	5,95	13,75	0,72
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Sur la manière dont agit l'acide sulfureux dans la fabrication de l'alcool de grain ; par MM. V. HÉBILIAN et MELNIKOFF (1).

On se sert généralement d'acide sulfureux lorsque l'on mélange le grain avec le malt. L'action de cet acide est double ; elle diminue à la vérité le pouvoir saccharifiant de la diastase, mais aussi elle rend l'amidon du grain plus propre à subir la conversion en glucose, probablement par la dissolution du gluten. De là l'indication de prolonger la macération du grain avec la solution sulfureuse pendant longtemps, de chauffer ensuite à 50° pour volatiliser l'acide, et d'ajouter alors le malt ; on agite et l'on chauffe à 70-75°. La fermentation dégage un peu d'hydrogène sulfuré et d'autres composés sulfurés. — La production du glucose est ainsi augmentée de 2 à 3 % du poids du grain.

Sur une nouvelle matière colorante rouge extraite de l'aniline ; par M. F. HANEL (2).

L'aniline en présence de chlorure de soufre à froid donne naissance à une matière colorante rouge. En traitant le produit de la réaction par l'acide acétique, on obtient une liqueur rouge qui, filtrée et évaporée, laisse un produit noir à texture brillante, soluble dans l'acide acétique, l'alcool et l'éther. L'addition d'eau à une solution de ce produit en sépare une autre matière colorante grise.

Sur la coloration rouge de la céruse ; par M. J. LORSCHIED (3).

L'auteur est arrivé aux mêmes résultats que MM. A. Bannow (4) et G. Kræmer sur les causes de la coloration de la céruse, en rouge. Cette coloration est due à un oxyde de plomb et non à des métaux étrangers. Il faut donc en chercher la cause dans un vice de fabrication. Elle est due, en effet, à un manque d'acide carbonique qui permet, pendant la fabrication, au plomb de s'oxyder jusqu'à une certaine limite.

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 283.

(2) *Comptes rendus*, t. Lxxvi, p. 376.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 21. — 1873, n° 1.

(4) *Ibidem*, t. v, p. 545.

**Remarques sur la Note de M. Unger relative à l'outremer ;
par M. W. MORGAN (1).**

L'auteur combat les conclusions auxquelles est arrivé M. Unger au sujet de la présence de l'azote dans l'outremer. Il n'y a jamais trouvé d'azote, même en répétant les expériences de M. Unger. La formule $\text{Al}^2\text{SiS}^2\text{Az}^2\text{O}^3$ donnée par ce dernier à l'outremer est donc erronée, ainsi que l'explication donnée par lui sur la formation de cette matière colorante.

**Sur le rendement des sucres indigènes en sucres raffinés ;
par M. E. MONIER (2).**

Pour évaluer la quantité de sucre incristallisable qui se formera pendant l'opération, il suffit, d'après l'auteur, de doser exactement la quantité de cendres que fournissent les mélasses et de multiplier cette quantité par un coefficient convenable, variant entre 4 et 5, suivant les opérations. La valeur 5 est une limite supérieure.

Revue des brevets français.

94483. — *Transformation de la cellulose et de ses isomères.* — GIBOU, DUSART et BARDY, Paris, 12 mars 1872.

D'après ce brevet, on produit directement à un grand état de concentration, sans évaporation, des matières sucrées, gommo-sucrées et gommeuses presque incolores, sans décoloration au charbon animal, en chauffant sous une pression de 3 à 4 atmosphères l'amidon ou ses isomères (celluloses de certaines origines, par exemple : enveloppes des cellules de la pomme de terre, du riz, etc.), avec des quantités variables d'eau et de $1/2$ à 3 millièmes d'un acide (acide sulfurique). Le chauffage se fait soit avec de la vapeur circulant autour de l'autoclave, soit dans un bain.

Pour l'amidon, on emploie 1,000 kilogr. d'eau, 2 kilogr. d'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 24. — 1873, n° 1. — Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 85.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 506.

sulfurique et 2,000 kilogr. d'amidon supposé sec, et l'on chauffe de manière à porter rapidement à 3 ou 4 atmosphères. Au bout de deux heures, la transformation en glucose est complète; on arrête le feu, on soutire le liquide encore chaud et on le filtre. Il est limpide, presque incolore et marque 30° Baumé à froid. On peut diminuer la quantité d'eau et obtenir des solutions plus denses. — Pour préparer des gommés presque sèches, le mode opératoire est le même, seulement le temps de chauffe et la proportion d'eau diffèrent.

94503. — *Perfectionnement dans le mode de traitement et le nettoyage de toutes sortes de matières fibreuses, animales et végétales, contenant de la graisse.* — TOEPLER, Paris, 8 février 1872.

L'invention consiste simplement à dégraisser les matières fibreuses, animales ou végétales, brutes ou travaillées, en les soumettant à l'action d'une huile fusible.

94531. — *Procédé de transformation par la voie humide, à froid et sous la seule influence des affinités chimiques, des sulfates alcalins solubles en carbonates également solubles.* — PONGOWSKI, Vaucluse, 27 mars 1872.

Ce procédé est basé sur la double décomposition entre les sulfates alcalins et le bicarbonate de calcium, qui donne du bicarbonate alcalin soluble et du sulfate de calcium insoluble. On introduit dans une cuve en maçonnerie ou toute autre substance, fermée par un couvercle et munie d'un agitateur, une solution du sulfate alcalin, on ajoute une proportion de calcaire finement pulvérisé, un peu supérieure à celle qu'exigerait la théorie, on remplit la cuve d'eau et l'on fait passer de l'acide carbonique préparé par un moyen convenable.

Il se produit du bicarbonate de calcium qui fait double décomposition avec le sulfate; au bout d'un temps assez long (8 heures et plus) tout le sulfate est décomposé. On laisse alors reposer, on soutire le liquide clair et on l'évapore.

94532. — *Perfectionnements apportés aux appareils employés pour la fabrication du gaz d'éclairage et de chauffage, partie de ces perfectionnements étant aussi applicable aux générateurs et autres fourneaux et fours.* — PORTER et LANE, 14 mars 1872.

Cette spécification décrit une cornue verticale qui s'élargit en haut en un entonnoir, et qui porte en bas une boîte à coke; dans

la partie cylindrique de la cornue se meut une vis d'Archimède qui fait passer le charbon du haut en bas et le met continuellement en contact avec les parois chaudes de la cornue. La vitesse de la vis est réglée de façon que le charbon, lorsqu'il tombe dans la boîte à coke, est complètement décarburé. Le brevet décrit également le four qui sert à chauffer la cornue.

94536. — *Blanchiment des matières textiles d'origine animale.* — SANIAL et BÉROUJON, Lyon, 5 mars 1872.

On emploie une solution étendue (2° Baumé) de sulfure, polysulfure ou de sulfhydrate de potassium ou de sodium pour le dégommeage et la cuite de la soie; l'opération se fait à l'ébullition. Les mêmes agents blanchissent la laine vers 50°. On peut appliquer dans le même but des solutions d'aluminate de potassium ou de sodium, mais dans ce cas les soies se chargent d'une certaine proportion d'alumine.

94547. — *Fabrication de papier ou de carton tanné.* — DORVILLE, 9 avril 1872.

La tannée (tan épuisé) qui jusqu'à présent ne servait que comme combustible, peut être employé seul ou mélangé avec d'autres matières à la fabrication du papier et du carton.

94550. — *Ensemble de procédés d'obtention des substances grasses neutres propres au graissage des machines.* — FAREZ et BOULANGER, Douai (Nord), 11 avril 1872.

On obtient une excellente huile de graissage en mélangeant les huiles ou corps gras en proportion convenable avec de l'huile minérale claire et peu volatile. L'huile minérale naturelle d'Amérique est débarrassée de ses parties volatiles, de manière à ce qu'elle n'émette plus de vapeurs à 200°, soumise à une épuration énergique, suivie d'un traitement à la chaux, de lavages, enfin d'une filtration.

94553. — *Moyens de séparation de la magnésie des matières premières, et application à la fabrication des produits magnésiens.* — FREYDIER-DUBREUL, 9 avril 1872.

L'inventeur traite la dolomie calcinée en suspension dans l'eau par un courant d'acide sulfureux (produit par la combustion du soufre ou le grillage des pyrites), ajoute ensuite un excès de dolomie pour transformer les bisulfites solubles en sulfites insolubles et calcine ces derniers à l'air, de manière à les convertir en sulfates de magnésium et de calcium qu'on peut séparer par

l'eau. On peut encore chauffer les sulfites avec du charbon, qui les change en sulfures.

En remplaçant l'acide sulfureux dans l'opération précédente par de l'hydrogène sulfuré, on obtient directement des sulfures ; de plus, en employant de la dolomie modérément calcinée en vase fermé, qui contient une forte proportion de carbonate de calcium non décomposé, on peut laisser la majeure partie de la chaux à l'état insoluble, tandis que la magnésie se trouve en dissolution. Enfin, on peut effectuer la séparation de la magnésie et de la chaux par le sucre, en employant pour la clarification des jus sucrés de la dolomie calcinée à la place de la chaux. Cette dernière se dissout à l'état de sucrate de chaux, tandis que la magnésie reste insoluble.

Les produits magnésiens ainsi préparés peuvent facilement être convertis en sel de magnésium purs par des moyens connus.

Revue des brevets anglais.

1525. — *Production de carbonate et bicarbonate de soude.* — E. SOLVAY, 18 mai 1872.

Il est décrit dans cette patente un appareil permettant d'exécuter économiquement la production du carbonate de soude en partant directement du sel marin et de l'ammoniaque. Les dispositions spéciales de l'appareil, qui consiste en une colonne très-élevée au sein de laquelle se passe la réaction, ont non-seulement pour but de produire une grande surface de contact, mais encore de faciliter les différentes phases de la réaction, soit au moment où l'on fait réagir l'acide carbonique dans le but de produire le bicarbonate de soude, soit lorsqu'on décompose ce dernier par un courant d'air ou par un autre gaz ; l'acide carbonique est recueilli et doit servir constamment, ainsi que l'ammoniaque. Pour la régénération de ce dernier, l'inventeur se sert de magnésie ou d'un chlorure de magnésium basique.

1539. — *Fabrication de soude, potasse, acide chlorydrique et chlore.* — W. WELDON, 21 mai 1872.

Le chlorure d'ammonium obtenu en décomposant le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium par un carbonate d'ammoniaque est décomposé par la magnésie, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de plomb. Le chlorure métallique résultant

de cette dernière opération est traité à son tour par la chaleur en présence d'un courant d'air ou d'un courant de vapeur d'eau, de façon à produire soit de l'acide chlorhydrique, soit du chlore, et un oxyde métallique devant servir pour les opérations ultérieures.

1540. — *Fabrication du chlore et de l'acide sulfurique.* — H. KENYON, H. KENYON et I. SWINDELLS, 21 mai 1872.

Ce procédé consiste à broyer et à faire un mélange intime de sel gemme, ou de sel marin, ou de chlorure de potassium en excès avec du soufre, ou des pyrites de fer ou de cuivre, ou avec lesdites pyrites brûlées et une certaine quantité de nitrate de soude ou de potasse, puis à ajouter l'eau nécessaire pour permettre de mouler le mélange. Les briquettes qui en résultent, lorsqu'elles sont bien sèches, sont brûlées dans des fourneaux spéciaux; la combustion est réglée au moyen de courants d'air suivant la marche de l'oxydation. Les gaz qui résultent de cette combustion sont dirigés à travers une tour où ils sont lavés et mis en contact avec de l'acide nitrique; les acides sulfureux et sulfurique sont condensés, tandis que le chlore est dirigé dans les chambres à condensation. L'acide sulfurique est débarrassé de l'acide nitrique en excès et des produits nitreux lors de la concentration. Ces derniers corps sont dirigés de nouveau dans la colonne pour une prochaine opération.

1571. — *Acier.* — T. BROOKS, 23 mai 1872.

Cette patente relate : 1° la production d'un acier de qualité supérieure pour la coutellerie; 2° l'emploi de certains agents chimiques facilitant cette production (les agents chimiques ne sont pas décrits dans la patente).

1586. — *Extraction d'huile.* — W.-R. LAKE, 24 mai 1872.

L'huile de maïs est surtout contenue dans les cotylédons de la graine. Pour l'extraire, l'inventeur traite d'abord le grain en l'écrasant dans un moulin, puis sépare, au moyen d'un appareil approprié, les cotylédons des débris de féculs. Les cotylédons sont alors broyés sous des meules verticales; la pâte qui en résulte est soumise à une forte pression. L'huile s'écoule et il reste des pains de graines broyées que l'on réduit en farine par les procédés ordinaires.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 2 MAI 1873.

Présidence de M. Lamy.

M. Pascal-Vincent-Gonzalez DE LA HOYUELA, professeur à l'Ecole de médecine de Séville, est nommé membre non résident.

M. ROMMIER expose la suite de ses recherches sur les homologues de la benzine retirés des huiles de houille et sur leur dérivés binitrés.

M. BOURGOIN indique la préparation de l'acide isodibromosuccinique : on fait agir à 160° 1^{cc} de brome et 10^{cc} d'eau sur 10^{gr}9 d'acide succinique. On obtient à la fois les deux isomères bibromés ; l'acide *iso* se forme de préférence à une basse température.

M. GRIMAUX fait remarquer que M. Franchimont a déjà annoncé la formation de cet acide dans les mêmes conditions.

M. le PRÉSIDENT communique une lettre de M. DURRWELL relative à la teinture de la fibroïne et à la combinaison de ce principe avec l'acide sulfurique.

M. LAUTH entretient la Société de la teinture en noir d'aniline sur coton. Après avoir fait l'historique de la question, il établit les principes sur lesquels doit reposer la teinture en noir d'aniline et il expose les procédés qu'il a cherché à appliquer. Ces procédés, quoique fournissant dans les essais des résultats satisfaisants, ont dû être abandonnés dans l'application, en raison des difficultés pratiques qu'ils soulèvent.

M. Lauth présente plusieurs échantillons teints par le procédé qu'il a décrit. Il termine en indiquant un procédé d'analyse des mélanges d'aniline et de toluidine basé sur la teinture en noir, en comparant les résultats fournis à des types connus.

MM. FRIEDEL et SILVA ont reconnu qu'il se produit de l'alcool méthylique dans la distillation sèche du formiate de chaux. Cette réaction est facile à comprendre, puisqu'il se forme de l'aldéhyde formique qui se trouve en présence d'hydrogène naissant.

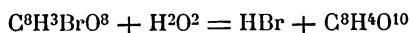
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Préparation et propriétés de l'acide oxymaléique ;
 par **M. Edme BOURGOIN.**

M. Kékulé a fait voir le premier que l'acide bibromosuccinique peut perdre les éléments de l'acide bromhydrique pour se transformer en acide monobromomaléique,



L'expérience m'a démontré qu'un second équivalent d'acide bromhydrique peut être encore éliminé, mais avec substitution des éléments de l'eau,



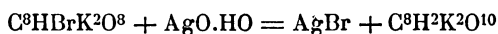
Il en résulte un nouvel acide organique qui diffère de l'acide malique par deux équivalents d'hydrogène et de l'acide maléique par deux équivalents d'oxygène. C'est un nouveau terme et des plus simples de la grande famille des acides incomplets. Il répond, par sa formule, à un homologue de l'acide mésoxalique $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^{10}$.

On l'obtient en prenant pour point de départ l'acide bibromosuccinique. Voici comment il faut opérer :

On fait bouillir une dissolution de dibromosuccinate de baryte jusqu'à ce qu'elle soit franchement acide. Si le sel est parfaitement pur et si l'ébullition n'est pas trop prolongée, la solution reste limpide. Il n'en est pas de même quand la saturation a été faite, par exemple, avec du carbonate de baryte ordinaire ; il se dépose une petite quantité d'un sel pulvérulent qui est, d'après M. Kékulé, du tartrate de baryte. Quoi qu'il en soit, par concentration, on obtient des cristaux mamelonnés de bromomaléate acide de baryte, tandis que du bromure de baryum reste dans les eaux mères.

Le bromomaléate de baryte est dissous dans l'eau, on précipite la baryte par de l'acide sulfurique, on filtre et on sature par du carbonate de potasse ou par une solution étendue de potasse caustique ; puis on ajoute de l'oxyde d'argent humide, bien lavé

et récemment préparé ; par agitation à froid, tout le brome est précipité à l'état de bromure d'argent,



Le liquide filtré est parfaitement limpide et ne renferme pas trace d'argent en dissolution. On précipite alors le liquide par de l'acétate de plomb, ce qui donne un abondant dépôt d'oxymaléate de plomb, remarquable par son insolubilité. Après avoir bien lavé ce précipité, on le délave dans de l'eau et on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré ; on sépare le sulfure de plomb, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'éther qui s'empare de l'acide oxymaléique et l'abandonne par évaporation à l'état cristallisé.

On remarquera que l'élimination du brome a lieu à froid. Cette méthode est très-simple et s'appliquera sans doute à d'autres acides organiques bromés. Elle n'est pas accompagnée de réactions secondaires et doit être préférée à toutes les autres, quand elle est applicable. En effet, si l'on cherche à opérer par la méthode de Perkin et Duppa, c'est-à-dire en soumettant à l'ébullition dans l'eau le bromomaléate d'argent, on n'obtient qu'un très-faible rendement, une partie de l'argent étant ramenée à l'état métallique. Le bromomaléate de potasse, additionné d'un équivalent de potasse caustique, et chauffé avec de l'eau à 100° en vase clos, donne de l'acide carbonique et des cristaux de bicarbonate de potassium ; l'eau mère contient du carbonate de potasse, de l'acide acétique et du bromure de potassium, enfin des traces seulement d'un acide organique soluble dans l'éther.

L'acide oxymaléique a donné à l'analyse les résultats suivants :
Oxymaléate d'argent ($\text{C}^8\text{H}^2\text{Ag}^2\text{O}^{10}$).

1° Matière.....	0.074	0.140	0.247
Après calcination... $\text{Ag}^2=$	0.046	0.0865	0.154
Théorie.....	0.0462	0.0872	0.154

Par combustion avec l'oxyde de cuivre :

2° Matière.....	0.590	{ eau.....	0.058
		{ acide carbonique....	0.301
3° —	0.688	{ eau.....	0.054
		{ acide carbonique....	0.350

4° Combustion faite spécialement en vue de déterminer l'hydrogène :

Matière 0.440

Eau 0.025.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I	II	III	IV	Trouvé.
C ⁸	»	13.91	13.87	»	13.87
H ²	»	1.09	0.87	0.63	0.58
Ag ²	62.43	»	»		62.43
O ¹⁰	»	»	»		23.12

L'acide oxymaléique est solide, blanc, d'une saveur agréable, franchement acide. Il est très-soluble dans l'eau qui l'abandonne par évaporation en longues aiguilles penniformes très-déliées. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide oxymaléique est bibasique. Sa solution aqueuse, saturée par de l'eau de baryte, reste limpide et fournit à l'analyse les résultats suivants :

Acide..... 0.267
Saturé par..... 117 div. de baryte.

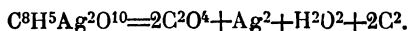
D'autre part, 0,494 (SHO⁴) exigeant 292 div. de baryte, on en déduit pour l'équivalent,

$$\frac{292 \times 98 \times 0.167}{0.494 \times 117} = 132.2$$

La théorie indique..... 132.

Les oxymaléates alcalins sont très-solubles dans l'eau et cristallisables. L'azotate d'argent les précipite en blanc et le précipité est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

L'oxymaléate d'argent est peu stable, car il suffit de le faire bouillir avec de l'eau pour le décomposer. Lorsqu'on le chauffe à sec, il détone brusquement en donnant lieu à un abondant dépôt de charbon :



Cependant en graduant avec soin la chaleur et en opérant sur de faibles quantités de matières, il se boursoufle, devient pâteux et la décomposition, qui se fait toujours brusquement, peut s'effectuer néanmoins sans projection.

L'acétate neutre de plomb donne lieu à un abondant précipité d'oxymaléate de plomb, soluble dans l'acide azotique, insoluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Ce sel ne devient pas cristallin avec le temps, il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau à l'ébullition, ce qui le distingue nettement du maléate de plomb.

M. Kekulé a décrit plusieurs acides bromomaléiques isoméri-

ques. Il est probable, dès lors, qu'il existe plusieurs acides oxymaléiques isomériques. J'ai fait quelques essais sur l'acide isobibromosuccinique (1). Cet acide est bien moins stable que son isomère, l'acide hibromosuccinique ; sa solution aqueuse, par évaporation au bain-marie, perd continuellement de l'acide bromhydrique, l'équivalent diminue graduellement, et, après une ébullition suffisamment prolongée, j'ai obtenu un acide qui répond sensiblement à la formule $C^8H^4O^{10}$. Je poursuis mes recherches dans cette direction.

Sur la réclamation de priorité élevée par M. J. Thomsen relativement aux principes de la thermochimie ; par M. BERTHELOT.

M. Thomsen, après avoir attaqué successivement les principaux savants français qui se sont occupés de thermochimie, vient de présenter, dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, une réclamation formelle de priorité relative aux principes généraux de cette science, réclamation dans laquelle il me prend personnellement à partie. Quoique la polémique du professeur danois soit énoncée dans un style que les savants qui se respectent n'ont pas coutume d'employer, — ils savent trop bien à quelles erreurs les plus habiles sont sujets dans la recherche et l'exposition de la vérité pour ne pas témoigner aux autres l'indulgence qu'ils réclament pour eux-mêmes, — cependant il me paraît convenable et dans l'intérêt de la science d'examiner la réclamation de M. Thomsen.

M. Thomsen a débuté en 1853 par un système de thermochimie qu'il a publié dans les *Annales de Poggendorff* (t. LXXXVIII, p. 349 ; t. XC, p. 261 ; t. XCI, p. 82 ; et t. XCII, p. 34). Malgré la grande notoriété du recueil, ce système n'attira pas l'attention. Après un silence de quinze ans, l'auteur a reparu dans la science et mis au jour de nombreuses séries d'expériences, qui se distinguent en général par l'exactitude des mesures, bien que l'interprétation des réactions véritables auxquelles les mesures se rapportent soit parfois contestable. Mais je ne veux pas aborder ce dernier point, désirant limiter la discussion à la réclamation actuelle. L'auteur reprend aujourd'hui son système et prétend y rattacher

(1) Obtenu, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide hibromosuccinique dont il est isomère. La formation simultanée de ces deux isomères a été observée séparément par M. Franchimont et par moi.

tous les progrès théoriques de la thermochimie accomplis durant son long silence.

Chercher dans la chaleur dégagée pendant les actions chimiques une certaine mesure des affinités, c'est là en effet une idée qui s'est présentée à la fois à beaucoup d'esprits, lorsque la théorie électrochimique, tombée dans l'abandon, fit place aux notions nouvelles suggérées par la théorie mécanique de la chaleur. Les travaux de Hess en 1840 (dans lesquels on retrouve beaucoup des idées de M. Thomsen), les recherches de Joule sur les forces électromotrices, les expériences, les lois et les aperçus de MM. Andrews, Graham, Woods, Favre et Silbermann ont marqué dans cette voie bien avant 1853. Laplace et Lavoisier admettaient déjà dans les termes les plus précis (1) qu'une décomposition absorbe autant de chaleur que la combinaison en a dégagé : principe que tous ont accepté depuis et que M. Thomsen saurait d'autant moins revendiquer qu'il a cité Laplace et Lavoisier au début de ses propres publications.

M. Thomsen a cherché en 1853 à préciser davantage ; mais il a confondu (2) et semble confondre encore dans ses définitions les forces chimiques avec les travaux que ces forces peuvent accomplir ; ce qui le conduit à admettre que chaque élément possède un équivalent thermodynamique absolu, et c'est même là la base de toute la série de ses raisonnements. Elle est contraire à l'opinion généralement reçue aujourd'hui, d'après laquelle la chaleur dégagée pendant la combinaison de deux éléments mesure le travail développé par l'action réciproque des éléments, c'est-à-dire qu'elle ne préexiste pas dans ceux-ci, envisagés séparément.

Sans m'arrêter aux raisonnements fondés sur cette base contestable et par lesquels M. Thomsen retrouve dans son système les résultats généraux découverts par MM. Hess, Andrews, Favre et Silbermann (3), ni aux calculs étranges (4) à l'aide desquels il prétend déterminer la chaleur dégagée dans le mélange de deux liquides, ainsi que le changement de leur volume (5),

(1) Mémoire sur la chaleur publié en 1870 ; œuvres de Lavoisier, t. II, p. 287, édition de 1862, par M. Dumas.

(2) *Pogg.*, t. LXXXVIII, p. 350.

(3) *Pogg.*, t. LXXXVIII, p. 359, 360, 361.

(4) *Pogg.*, t. XC, p. 275.

(5) *Pogg.*, t. XC, p. 282.

j'aborde immédiatement la réclamation présente. Elle est fondée sur l'énoncé suivant (1) :

« Toute action simple ou composée, de nature purement chimique, est accompagnée par un dégagement de chaleur. »

Je ne sais si je me trompe, mais cet énoncé ne me paraît ni original, ni conforme à la totalité des phénomènes, ni identique avec les principes que j'ai proposés.

Qu'il soit original, c'est ce qu'il paraît difficile d'admettre ; car c'est une vérité banale dans la science, depuis un siècle, que l'action chimique en général dégage de la chaleur.

Mais ce dégagement n'a pas toujours lieu et il peut même se produire une absorption de chaleur, dans des réactions purement chimiques, c'est-à-dire dans des réactions où n'intervient aucun changement d'état physique, ni aucune décomposition due à la simple influence d'une élévation de température. Telles sont les réactions de l'acide chlorhydrique ou azotique étendus sur les sulfates dissous, réactions observées par M. Thomsen lui-même, après M. Graham ; telles sont les réactions de l'acide tartrique sur les acétates dissous, et beaucoup d'autres analogues, d'après mes expériences. J'ai reconnu les mêmes effets dans une multitude de réactions salines, entre les sels alcalins et les sels ammoniacaux ou métalliques dissous. Dès le début de ses publications, M. Thomsen n'avait pas réussi à établir, dans les exemples qu'il avait réunis, que tout phénomène chimique eût lieu conformément au dégagement de chaleur calculé à priori d'après la somme thermique pure et simple de toutes les réactions : cet échec est précisément la cause qui a fait tomber son système dans l'oubli.

Aujourd'hui même, il suffit de lire la théorie qu'il donne de la réaction exercée par l'acide chlorhydrique sur les sulfates, pour reconnaître qu'elle est en contradiction formelle avec le principe posé plus haut. M. Thomsen, en effet, admet que l'acide chlorhydrique dégage 2,000 calories de moins que l'acide sulfurique en s'unissant avec les alcalis dissous. Et cependant il prétend que la base se partage entre les deux acides, en vertu d'un coefficient affinitaire spécial, qu'il désigne par le mot *avidité* : l'action chimique de l'acide chlorhydrique serait prépondérante et il enlève-

(1) « Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet. » *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, 1873, p. 425.

rait la base à l'acide sulfurique (1) *avec absorption de chaleur.*

Ce sont précisément les mêmes réactions que j'ai expliquées et calculées d'une tout autre manière, après avoir fait de nouvelles expériences et d'après mes propres principes, parce que ces principes ne conduisent pas à ajouter simplement toutes les quantités de chaleur mises en jeu, même par des actions purement chimiques ; il faut tenir un compte spécial des décompositions simultanées qui peuvent se produire, sous l'influence de l'eau par exemple. Une action simple qui dégage de la chaleur se compose parfois d'une manière nécessaire avec une autre action progressive qui en absorbe, ainsi que j'ai cherché à l'établir par mes recherches expérimentales sur la statique des dissolutions salines, résumées dans le présent volume du *Bulletin* (p. 156). Quant à une entité nouvelle, telle que l'*avidité* proposée par M. Thomsen, j'ai prouvé qu'elle est inutile à l'interprétation des réactions. Sans entrer dans de nouveaux détails à cet égard, je crois bon de montrer que mes énoncés ne sont pas identiques à celui de M. Thomsen, qu'ils ne peuvent s'en déduire et qu'ils conduisent à des conséquences très-différentes.

« Tout changement, ai-je écrit, accompli sans l'intervention
« d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps
« ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

Ce principe se distingue de celui de M. Thomsen : d'abord parce qu'il met à part l'action propre du dissolvant, et les équilibres qu'elle détermine, ainsi que je l'ai expliqué avec détail ; ensuite parce qu'il désigne, entre plusieurs actions susceptibles de dégager de la chaleur, celle qui doit se produire de préférence ; tandis que le principe de M. Thomsen est satisfait indifféremment par toutes ces actions.

Mon autre principe (2) se distingue également parce qu'il ne se borne pas à signaler que « l'action chimique doit être accompagnée par un dégagement de chaleur, » sans nous faire savoir si elle a réellement lieu ; tandis que l'objet exprès de mon second principe est précisément de faire prévoir les cas où l'action se produit d'une manière nécessaire.

Ces deux principes ne sont donc identiques avec celui de M. Thomsen ni par leur énoncé, ni par leurs conséquences. Je

(1) *Pogg.*, t. cxxxviii, p. 90.

(2) *Annales de Chim. et de Phys.*, 4^e s., t. xviii, p. 103.

crois avoir prouvé par l'étude des doubles décompositions salines qu'ils représentent mieux les phénomènes ; mais c'est un point que j'abandonne au jugement des savants compétents, n'ayant pas l'intention de poursuivre cette polémique au delà du degré nécessaire à ma propre défense, ou d'y perdre un temps que je préfère consacrer à mes expériences. Ce qui convient le mieux, d'après le mot de Buffon, c'est d'amasser des faits pour avoir des idées.

Action du gaz chlorhydrique sur les ammoniacales composées ;
par M. Ch. LAUTH.

On sait que la matière colorante connue sous le nom de violet de Paris est préparée industriellement par l'action de divers agents oxydants sur la méthyl- et la diméthylaniline, et que ces alcaloïdes sont obtenus en chauffant sous pression le chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool méthylique.

Dans le *Neues Handwörterbuch der Chemie*, page 632, M. Hofmann a annoncé que la méthylaniline ainsi préparée renferme toujours de la méthyltoluidine ; il rappelle que la rosaniline s'obtient par l'action des agents oxydants sur un mélange d'aniline et de toluidine ; rapprochant ces deux faits, il conclut en disant que la formation du violet est analogue à la formation du rouge, avec cette différence que dans le premier cas on opère sur les alcaloïdes méthylés. — Cette assertion a été mentionnée également dans le *Traité des dérivés du goudron de houille*, de MM. Girard et de Laire.

Depuis, M. Hofmann a apporté à l'appui de son opinion des expériences faites en commun avec M. Martius ; ces savants, chauffant le chlorhydrate d'aniline avec l'alcool méthylique, ont réussi à obtenir ainsi divers alcaloïdes dans lesquels le méthyle est attaché au carbone et non plus à l'azote ; M. Hofmann a pu même transformer le chlorhydrate de méthylaniline en chlorhydrate de toluidine.

L'opinion émise par M. Hofmann dans le *Neues Handwörterbuch der Chemie* m'a paru mériter un examen approfondi, parce que, quoiqu'elle fût très-séduisante au point de vue de la théorie de la fuchsine admise par ce savant, elle est en contradiction avec les faits suivants que j'ai maintes fois constatés : la méthylaniline donne par son oxydation des quantités de violet d'autant plus

grandes que l'aniline employée pour sa préparation est plus pure, et il semble que, s'il est convenable d'opérer avec un mélange de méthylaniline et de méthyltoluidine, il serait bien plus simple de partir d'un mélange d'aniline et de toluidine et non pas d'une aniline très-pure. — D'autre part, la méthylaniline qu'on obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline est apte à donner du violet, et cependant la réaction de l'iodure a lieu à une température très-basse, tandis que l'introduction du méthyle dans le résidu C^6H^5 n'a lieu, d'après M. Hofmann, qu'à une température élevée.

Il n'est pas très-facile de constater la présence de la méthyltoluidine dans la méthylaniline ; en effet, ces deux bases ont des points d'ébullition très-voisins, et l'on ne peut par conséquent les séparer par la méthode des distillations fractionnées ; on ne peut non plus opérer par cristallisations fractionnées, les sels de ces deux bases étant incristallisables.

Il a donc fallu chercher une autre méthode pour démontrer que les méthylanilines employées dans la fabrication du violet de Paris ne renferment ni toluidine, ni méthyltoluidine.

Lorsqu'on chauffe progressivement à l'air libre le chlorhydrate de méthylaniline, on constate que ce produit se décompose à une température élevée ; il se dégage une certaine quantité de gaz, et si l'on interrompt la distillation, on peut voir aisément que le résidu renferme de l'aniline à côté de la méthylaniline non altérée. Mais la réaction ne va pas très-loin, et il a été nécessaire de modifier les conditions de l'expérience pour obtenir un résultat complet.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de la méthylaniline maintenue constamment à une douce ébullition, en disposant l'appareil de manière à absorber l'excès de gaz acide au sortir du récipient et à recueillir les gaz formés pendant la réaction ; on constate ainsi la présence d'un gaz insoluble dans l'eau salée, un peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool ; il possède une odeur éthérée agréable et brûle avec une flamme verte en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique ; ces propriétés sont caractéristiques du chlorure de méthyle.

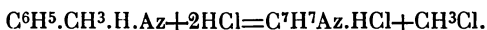
En opérant sur 50 grammes de méthylaniline, on peut recueillir plus de trente litres de gaz en deux ou trois heures ; puis le dégagement se ralentit peu à peu, mais il ne cesse complètement

qu'après deux jours ; la fin de l'opération est assez pénible parce que la masse s'épaissit ; la cornue dans laquelle on opère se tapisse de cristaux et les tubes à gaz se bouchent si l'on n'a soin de les prendre d'un diamètre suffisant.

Lorsque le dégagement de chlorure de méthyle s'est arrêté, on laisse refroidir l'appareil ; le produit ne tarde pas à se prendre en une masse dure, cristalline, qu'on dissout dans l'eau bouillante, et qu'on fait cristalliser. Les dernières eaux mères épaisses renferment encore un peu de chlorhydrate de méthylaniline non décomposé.

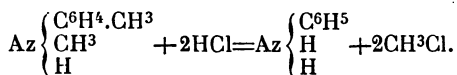
Les cristaux traités par la soude caustique mettent en liberté une huile bouillant à 182° jusqu'à la dernière goutte, et possédant toutes les propriétés de l'aniline pure.

Là réaction est donc la suivante :



Elle est inverse de celle qui donne naissance à la méthylaniline et trouve son explication dans les conditions spéciales de l'expérience.

L'aniline régénérée de la méthylaniline ne renferme pas de toluidine ; mais cette expérience ne suffit pas pour affirmer que la méthylaniline dont on est parti ne contenait pas de méthyltoluidine, parce qu'on pourrait admettre que cette dernière base soumise au traitement chlorhydrique perd non-seulement le groupe méthyle fixé à l'azote, mais encore le groupe méthyle fixé au carbone et régénère ainsi de l'aniline :



Or l'expérience démontre que la méthyltoluidine chauffée dans un courant de gaz chlorhydrique donne du chlorure de méthyle et de la toluidine sans traces d'aniline.

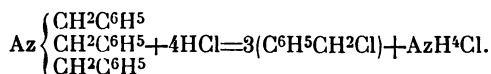
Ces faits prouvent donc que la méthylaniline employée pour la fabrication du violet de Paris ne renferme ni toluidine, ni méthyltoluidine, et que, contrairement à l'opinion émise par M. Hofmann dans le *Neues Handwörterbuch der Chemie*, la production de cette matière colorante n'exige pas l'intervention simultanée de la méthylaniline et de la méthyltoluidine (1).

(1) Ces expériences étaient terminées depuis longtemps lorsque parut le travail de M. Hofmann sur le violet de méthylaniline, dans les *Berichte der*

L'action exercée par l'acide chlorhydrique sur ces amines secondaires dérivées de l'aniline et de la toluidine montre que le groupe phényle et ses homologues sont beaucoup plus intimement unis à l'azote que les groupes alcooliques de la série grasse; l'acide chlorhydrique, en effet, enlève le méthyle à la méthylaniline sans pouvoir en détacher le phényle pour revenir à l'ammoniaque.

Si au contraire il n'y a de fixé à l'azote que des groupes alcooliques simples comme le méthyle CH^3 ou substitués comme le benzyle $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$, on les enlève entièrement à l'azote et on reforme de l'ammoniaque.

M. Limpricht a déjà constaté que la tribenzylamine se transforme sous l'influence de l'acide chlorhydrique en di- et en monobenzylamine; en prolongeant l'action, j'ai pu enlever les trois groupes benzyle et reformer du chlorhydrate d'ammoniaque suivant l'équation:



Ainsi, tandis que la toluidine, qui renferme le groupe crésyle $\text{C}^7\text{H}^7 = \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$, n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique, la benzylamine qui renferme le groupe isomérique benzyle $\text{C}^7\text{H}^7 = \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2$ est complètement détruite par cet acide.

Cette expérience prouve une fois de plus la solidité relative des combinaisons phénylées.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les bases me paraît être d'une application générale, car elle permettra d'y reconnaître la présence des groupes alcooliques de la série grasse simple ou substituée et de déterminer ainsi la nature de quelques isoméries; c'est ainsi que la base $(\text{C}^7\text{H}^7)^3\text{Az}$ obtenue par M. Cannizzaro en traitant la toluidine par le chlorure de benzyle fournira de la toluidine et du chlorure de benzyle, tandis que son isomère la tribenzylamine donne du sel ammoniac ainsi que l'ai trouvé. De même, ce procédé pourra être utilisé pour distinguer l'une de l'autre des bases isomériques comme la triméthylamine et la propylamine, alors qu'on n'en aura que de petites quantités; car 60 centigrammes de triméthylamine, par exemple, donneront un litre environ de chlorure de méthyle.

deutschen chemischen Gesellschaft; M. Hofmann reconnaît actuellement que la méthylaniline propre à la fabrication du violet ne renferme pas de méthyltoluidine; je suis donc d'accord avec lui sur ce point.

CH. L.

« Il ne serait pas sans intérêt de répéter ces expériences sur les alcaloïdes naturels, dont la constitution pourra peut-être ainsi être élucidée; déjà MM. Matthiessen, Wright et Foster ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur la codéine et la narcotine et ont constaté dans ces bases la présence du méthyle; il est probable que l'action serait plus complète si l'on opérait dans un courant de gaz, comme dans les expériences que nous venons de relater. »

**Méthode d'analyse des glycérines; par MM. P. CHAMPION
et H. PELLET.**

Les glycérines commerciales, suivant leur préparation et la méthode de saponification des acides gras, contiennent fréquemment des produits étrangers tels que des éthers glycériques, des acides gras volatils, et des matières indéterminées qui proviennent en partie de l'action subséquente des divers agents qui concourent à la saponification. Ces matières étrangères se rencontrent en plus grande quantité dans les glycérines provenant de la saponification sulfurique, ce qui résulte sans doute de l'action de l'acide sulfurique à une température élevée sur les matières grasses et sur la glycérine mise en liberté. Ces impuretés subsistent encore fréquemment dans les glycérines décolorées par la filtration sur le noir animal, qui enlève les matières colorantes et une petite proportion de chaux, mais qui est impuissant à séparer les produits étrangers. C'est ainsi que l'on rencontre dans le commerce des échantillons de glycérines amenées au même degré de concentration et de blancheur, mais dont la pureté peut être différente (1).

En présence de ces faits et en raison des nombreuses applications de la glycérine brute ou purifiée tant pour l'industrie que pour la préparation des produits pharmaceutiques, nous avons cherché une méthode d'analyse s'appliquant aux glycérines de diverses provenances (2).

(1) On conçoit d'ailleurs que le degré aréométrique variera avec les proportions de chaux et de substances étrangères contenues dans la glycérine et que sa détermination ne présente aucune importance quant à la pureté.

(2) La distillation de la glycérine de saponification calcaire au moyen de la vapeur d'eau surchauffée fournit un produit sensiblement pur, dans lequel l'analyse ne dénote que rarement la présence de matières étrangères.

Le procédé que nous allons décrire est fondé sur la transformation de la glycérine en nitroglycérine.

Nous croyons devoir le décrire avec quelques détails, les conditions dans lesquelles nous opérons devant être suivies pour fournir des résultats constants.

On prépare à l'avance un mélange d'une partie d'acide azotique fumant et de deux parties d'acide sulfurique pur à 66°. Si l'on emploie l'acide sulfurique ordinaire, il se forme un trouble dû à la précipitation du sulfate de plomb, et la liqueur ne s'éclaircit qu'au bout de quelques jours. Il est utile d'enlever l'acide hypoazotique que renferme toujours l'acide nitrique fumant. On arrive à ce résultat, ainsi que l'a indiqué Millon, en chauffant l'acide au bain-marie à 80° environ et en le faisant traverser par un courant d'air rapide jusqu'à complète décoloration. On pèse 250 grammes du mélange refroidi et on l'introduit dans une conserve entourée d'eau froide. D'un autre côté, on pèse 30 grammes de la glycérine à essayer dans un récipient en verre à larges bords. On verse goutte à goutte la glycérine dans le mélange nitrosulfurique, et on agite d'une manière continue avec un thermomètre, en ayant soin que la température qui s'élève rapidement ne dépasse pas 25°. Au-dessus de 40°, on voit souvent apparaître des vapeurs d'acide hypoazotique; le liquide entre en ébullition et, dans ce cas, il se forme de l'acide oxalique. On détermine par une seconde pesée la quantité de glycérine employée.

Lorsqu'après un repos d'une demi-heure environ, la nitroglycérine est réunie à la partie supérieure du mélange acide, on verse le tout dans un vase en terre contenant de l'eau froide, 1 litre 1/2 à 2 litres, en évitant un trop rapide échauffement, qui provoquerait la décomposition d'une partie de la nitroglycérine par l'acide azotique, même dilué. La nitroglycérine se précipite sous un aspect qui varie avec la pureté de la glycérine. Si on a employé de la glycérine brute et impure, le produit est opaque et se rassemble difficilement. Dans certains cas même il est sous forme de grumeaux que l'on ne peut réunir par l'agitation. Cet aspect provient de l'interposition d'une quantité d'eau plus ou moins grande qui forme une sorte d'émulsion avec la nitroglycérine. Pour dessécher la nitroglycérine on la sature par une solution faible de soude caustique. On lave, et après avoir enlevé l'excès d'eau, on additionne la nitroglycérine d'environ son volume d'esprit de bois. On évapore au bain-marie et on pèse.

L'eau d'interposition de la nitroglycérine se trouve ainsi complètement entraînée par la volatilisation de l'esprit de bois et on obtient un produit limpide et plus ou moins coloré, suivant la pureté de la glycérine et de l'esprit de bois. Deux pesées successives sont nécessaires pour s'assurer de la complète volatilisation de l'eau et de l'esprit de bois.

Pendant la saturation des dernières quantités d'acides qui restent mélangées à la nitroglycérine et qu'on ne peut enlever que par une violente agitation, on peut perdre une certaine quantité de produit qui vient surnager le liquide sous forme de couche mince. Nous préférons introduire la nitroglycérine dans une éprouvette à pied et opérer un lavage continu à l'aide d'un courant d'eau qu'on amène au moyen d'un tube en verre, à la partie inférieure de la nitroglycérine. Ce lavage doit être prolongé pendant un espace de temps qui varie de 1 à 2 heures.

Dans ces conditions, les matières étrangères à la glycérine, en présence du mélange nitrosulfurique, fournissent des produits solubles dans l'eau.

Quant à la chaux que renferment généralement les glycérines brutes, on la dose directement sur 30 grammes.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, sur de la glycérine chimiquement pure et concentrée à 120°-150° dans le vide, le rendement en nitroglycérine pure est de 190 pour cent de glycérine (1), ainsi que nous l'avons déterminé.

On déduit de là la quantité de glycérine pure et anhydre correspondant au poids de glycérine employée. Si l'on veut se rendre compte de la proportion de glycérine supposée pure à 28°, à laquelle correspond la glycérine brute, on pourra se baser sur ce fait, que 100 grammes de glycérine pure et anhydre fournissent 100 grammes de glycérine pure à 28°.

La glycérine pure qui a servi à nos déterminations a été préparée et purifiée par les soins habiles de M. Lorin, qui s'est spécialement occupé des dérivés de cette matière.

Le maniement de la nitroglycérine provoque de violentes céphalalgies que l'on peut combattre par l'emploi de l'ammoniaque ou d'acétate de morphine, d'après quelques auteurs allemands. Il est

(1) Le rendement théorique est de 247. Nous avons indiqué ailleurs d'où provient cet écart. — P. Ch.

La nitroglycérine obtenue directement et hydratée correspond à un rendement de 210 à 215 0/0.

utile d'éviter son contact avec l'épiderme, par laquelle l'absorption s'opère rapidement. Nous n'insisterons pas sur les dangers que présente le maniement de la nitroglycérine entre des mains inexpérimentées, mais nous ferons remarquer que ces dangers sont beaucoup moindres qu'on ne le pense généralement.

Lorsque, après une série d'essais, on a obtenu une quantité notable de nitroglycérine, il est nécessaire de s'en débarrasser. Le moyen que nous employons consiste à la faire absorber par de la sciure de bois après l'avoir séparée de l'eau en excès et à projeter par petites portions cette dynamite sur quelques charbons incandescents. Dans ces conditions, la nitroglycérine brûle rapidement et cette opération est exempte de tout danger.

Dosage de la nitroglycérine dans les diverses espèces de dynamite ; par MM. P. CHAMPION et H. PELLET.

On peut classer les dynamites en deux catégories distinctes, suivant la nature du corps absorbant :

1^o Dynamites à base inerte (silice, cendres de boghead, tripoli, etc.) ;

2^o Dynamites à base active (dualine, lithofacteur, etc.).

Dans cette 2^e variété, les substances qui servent d'absorbants se décomposent sous l'influence de l'explosion de la nitroglycérine et fournissent un mélange gazeux qui accroît la puissance d'action de la dynamite.

Ces substances sont généralement formées de résine, charbon de terre réduit en poudre fine, nitrate de soude ou de potasse coloré par du colcothar, etc.

1^o *Dynamite à base inerte.* On pèse 25 grammes de dynamite qu'on épuise à chaud par l'esprit de bois pur, et on fait évaporer la solution au bain-marie jusqu'à ce que deux pesées successives n'indiquent plus de perte de poids.

Le poids ainsi obtenu peut ne pas correspondre à celui que fournirait la combustion directe de la dynamite, qui peut renfermer des proportions plus ou moins grandes d'eau suivant la dessiccation de la nitroglycérine employée. En épuisant par l'esprit de bois la dynamite et en précipitant par un excès d'eau la nitroglycérine, on peut obtenir des résultats erronés.

Nous avons reconnu, en effet, que la nitroglycérine ainsi précipitée peut retenir une quantité considérable d'esprit de bois. Si

on continue les lavages pendant un certain temps, surtout à chaud, l'esprit de bois en se dissolvant entraîne une partie de la nitroglycérine. Le premier de ces faits peut servir à expliquer une contradiction apparente entre la quantité de nitroglycérine introduite dans la silice et celle que fournit l'analyse ultérieure dans les conditions que nous venons d'indiquer. Plusieurs fabricants de dynamite, en effet, dissolvent la nitroglycérine dans l'esprit de bois avant sa transformation en dynamite pour la mettre à l'abri des dangers qui résultent de sa manipulation et la précipitent ensuite par un excès d'eau.

2° *Dynamite à base active.* — On traite par l'eau bouillante, qui dissout les nitrates et sépare la résine qui vient surnager le liquide. On sépare ensuite, au moyen de l'esprit de bois, la nitroglycérine des corps insolubles avec lesquels elle est mélangée et on évapore la solution au bain-marie.

Faits pour servir à l'histoire du glucinium ;
par M. A. ATTERBERG.

Hydrate de glucinium. — L'hydrate GlO^2H^2 se précipite sous la forme d'une masse gélatineuse blanche par l'addition d'ammoniaque à une solution de chlorure de glucinium. Le précipité, séché à 100° , possède la formule indiquée.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de glucine dans la potasse, il se précipite une poudre compacte, exempte d'alcali, et ayant pour composition $3\text{GlO}^2\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$.

Le sulfate de glucinium $\text{GlSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$ perd deux molécules d'eau à 100° , la troisième à 150° ; quant à la quatrième, elle n'est chassée qu'à une température plus élevée. Chauffé au rouge pendant un temps prolongé, ce sel perd la totalité de son acide sulfurique. On a fait plusieurs expériences pour faire cristalliser ensemble le sulfate de glucinium avec le sulfate ferreux et avec le sulfate de cuivre; ces derniers sulfates ont cristallisé en premier lieu, parfaitement exempts de glucinium; les cristaux de sulfate glucique, déposés sur ceux-ci, ne renfermaient que des traces de fer ou de cuivre.

Sulfates de glucinium basiques. a. $\text{GlSO}^4\text{GlO}^2\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il se forme par dissolution de l'hydrate glucique ou du carbonate dans le sulfate neutre. C'est une masse amorphe, transparente

qui, séchée à 100°, possède la composition indiquée. Chauffé à 200°, ce sel basique perd $2\text{H}_2\text{O}$ en se gonflant considérablement.

b. $\text{GISO}^4, 5\text{GIO}^3\text{H}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Précipité amorphe, insoluble, fusible en une masse visqueuse lorsqu'on le fait bouillir avec le liquide dans lequel il s'est formé.

Sulfates doubles glucino-potassiques. — a. $\left. \begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ \text{Gl} \end{smallmatrix} \right\} (\text{SO}^4)^2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude.

b. $\left. \begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ \text{Gl} \end{smallmatrix} \right\} (\text{SO}^4)^2 + 2\text{KHSO}^4 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel acide se précipite par l'addition d'acide sulfurique à une solution mixte des deux sulfates. Cette solution, étendue et acidulée, laisse déposer le même sel, par évaporation lente, en globules arrondis formé de fines aiguilles. Ce sel perd $4\text{H}_2\text{O}$ à 100°.

Sulfate de glucinium et de sodium $3\text{GISO}^4. 2\text{Na}^2\text{SO}^4 + 12\text{H}_2\text{O}$. — Aiguilles groupées en étoiles, inaltérables à l'air, perdant $7\text{H}_2\text{O}$ à 100°.

Sulfate de glucinium et d'ammonium $\text{GISO}^4. (\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Il perd son eau de cristallisation à 110°.

Séléniate de glucinium $\text{GlSeO}^4 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Sel très-soluble, qui perd $2\text{H}_2\text{O}$ à 100°.

Sulfite de glucinium. — Lorsqu'on laisse évaporer une solution de glucine dans de l'eau saturée d'acide sulfureux, une partie de cet acide se dégage et l'on obtient un sel basique visqueux renfermant probablement $\text{GISO}^3. \text{GIO}^2\text{H}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Sélénite de glucinium. — La solution de glucine dans l'acide sélénieux ne fournit pas de cristaux par l'évaporation; par l'addition d'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux blanc $2(\text{GlSeO}^3). \text{GIO}^2\text{H}^2 + 5\text{H}_2\text{O}$, perdant $3\text{H}_2\text{O}$ à 100°.

L'*hyposulfate* cristallisé n'existe pas; par l'évaporation de la solution, il se dégage de l'acide sulfureux.

Chromate de glucinium. — Une solution d'oxyde de glucinium dans l'acide chromique ne fournit pas de cristaux par l'évaporation. L'addition de chromate neutre de potassium à une solution de sulfate glucique en précipite un sel basique, dont la composition n'a pas été déterminée; il reste du bichromate de potassium en dissolution. Ce sel basique se décompose par les lavages à l'eau. Après un lavage prolongé, il renfermait

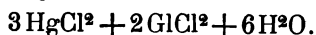


Molybdate de glucinium $\text{GlMoO}_4 \cdot \text{GlO}^3\text{H}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Il s'obtient en fines aiguilles, à peu près insolubles, par l'ébullition prolongée de l'hydrate de glucinium avec de l'acide molybdique.

La solution de *chlorate de glucinium* se décompose par la concentration.

L'*iodate* reste par l'évaporation sous la forme d'une masse gommeuse.

Chlorure double de glucinium et de mercure



Il cristallise en grandes tables bien développées et très-hygroscopiques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE MINÉRALE.

Sur quelques combinaisons du perchlorure de phosphore ;
par M. A.-W. CRONANDER (1)

Combinaison de PCl^5 et de SbCl^5 . — Chauffés ensemble, ces deux perchlorures s'unissent en donnant une masse blanche volumineuse, jaune à chaud, soluble dans le trichlorure d'antimoine. Chauffée dans un courant d'hydrogène, cette combinaison fournit du trichlorure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique. Dans un courant d'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfochlorure de phosphore et un produit contenant du soufre, de l'antimoine et du chlore.

La combinaison Sb Cl^5 . PCl^5 a donné à l'analyse : $\text{Sb} = 22,79$; $\text{P} = 6,24$ à $5,94$. Le calcul exige $\text{Sb} : 24,03$ et $\text{P} : 6,11$.

Combinaison de PCl^5 et de AsCl^3 . — Le perchlorure de phosphore se dissout dans le trichlorure d'arsenic et donne une masse blanche nacréée, renfermant $8,54\%$ de phosphore ; la formule $\text{PCl}^5 \cdot \text{AsCl}^3$ en exige $7,28$. Cette combinaison est très-insoluble et se dédouble très-facilement.

Combinaison de PCl^5 et de AsCl^5 . — Un mélange de perchlorure de phosphore et de trichlorure d'arsenic absorbe le chlore en se colorant en rouge jaunâtre. Cette combinaison, qui se dé-

(1) *Om fosforsuperechlorid.* — Upsala Universitets Aersskrift. (Correspondance de M. Cleve).

compose avec la plus grande facilité, donne de l'acide arsénique par l'action de l'eau ; elle renferme donc du pentachlorure d'arsenic. Sa formule la plus vraisemblable est $\text{AsCl}^5 + \text{PCl}^5$.

Combinaison de chlorure de tungstène et de PCl^5 . — Le perchlorure de tungstène WoCl^6 chauffé en tube scellé pendant 24 à 36 heures avec du perchlorure de phosphore, fournit du chlore et un résidu qui, chauffé à 120—130° dans un courant d'acide carbonique sec, laisse une masse amorphe noire. Celle-ci donne avec l'eau une solution bleuâtre. L'auteur propose pour ce corps la formule $\text{WoCl}^4 + \text{PCl}^5$ (trouvé 4,82 % P ; 63,22 Cl ; calculé : 5,80 % P et 59,75 Cl) (1). Cette combinaison offre peu de stabilité et se dédouble par la chaleur en produisant WoCl^6 .

Combinaison de perchlorure de molybdène et de PCl^5 . — Ces deux chlorures s'unissent en donnant une masse bleuâtre, douée d'un faible éclat métallique. Le produit, qui n'est pas cristallin, donne avec l'eau une solution brune.

La même combinaison s'obtient, en même temps que du chlore et de l'oxychlorure de phosphore, par l'action de PCl^5 sur le bioxychlorure de molybdène. L'auteur admet la formule $\text{MoCl}^4 + 2\text{PCl}^5$ (trouvé : 16,07 à 16,68 % Mo et 8,57 P ; calculé : 14,14 Mo et 9,53 P). Chauffée, cette combinaison donne une masse d'un éclat métallique, soluble dans l'eau avec une coloration presque noire. L'analyse a conduit à la formule $\text{MoCl}^4 + \text{PCl}^5$ (trouvé : 5,70 à 6,35 % P, au lieu de 7,01).

Combinaison de pentachlorure d'urane et de PCl^5 . — L'oxyde uranique donne avec PCl^5 de l'oxychlorure de phosphore, du chlore et une combinaison très-stable $\text{U}^2\text{Cl}^5 + \text{PCl}^5$ (2).

	Urane.	Phosphore.	Chlore.
Trouvé.	37,16	4,78 à 4,82	56,37 à 56,55.
Calculé.	38,13	4,94	56,90.

C'est une masse d'un rouge jaunâtre, donnant avec l'eau un précipité gélatineux de phosphate uraneux ; la solution renferme de l'oxychlorure uranique. Chauffée, la combinaison fond sans

(1) L'analyse s'accorde mieux avec la formule $\text{WoCl}^5 + \text{PCl}^5$, qui exige 5,43 % P et 62,28 Cl. (Cleve.)

(2) Ce chlorure offre un très-grand intérêt parce que, si l'on admet 240 pour le poids atomique de l'urane, il devient UCl^5 conformément aux chlorures MoCl^5 et WoCl^5 . En effet, l'urane paraît appartenir au même groupe que le molybdène et le tungstène. (Remarque de M. Cleve.)

perdre de perchlorure de phosphore, et l'on obtient un sublimé très-peu volatil. Chauffée dans un courant d'hydrogène, elle fournit du gaz chlorhydrique mélangé d'hydrogène phosphoré. Chauffé avec du chlorure potassique, ce chlorure double donne une masse verte de chlorure uraneux, du chlore et du perchlorure de phosphore.

Combinaison de Cr^2Cl^6 et de PCl^5 . — L'acide chlorochromique, traité par PCl^5 , donne du chlore, de l'oxychlorure de phosphore et un composé $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 2\text{PCl}^5$ (trouvé : 9,5 % P au lieu de 8,44), sous la forme d'une masse bleuâtre non cristalline. On obtient le même corps en traitant directement Cr^2Cl^6 par PCl^5 . Chauffé, il laisse du chlorure chromique.

Combinaison de Fe^2Cl^6 et de PCl^5 . — Cette combinaison a déjà été obtenue par M. Weber et par M. Baudrimont. L'auteur confirme la formule $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 2\text{PCl}^5$. Le chlorure ferreux, chauffé avec PCl^5 , donne la même combinaison et du trichlorure de phosphore.

Sur la solidification du protoxyde d'azote,

par M. T. WILLS (1).

On obtient facilement la solidification du protoxyde d'azote en faisant passer un rapide courant d'air à travers ce gaz liquéfié. Contrairement à ce qui a lieu pour l'acide carbonique, le protoxyde d'azote peut être maintenu liquide assez longtemps dans des vases ouverts. L'acide carbonique liquide se solidifie dès qu'il s'échappe du vase qui le contient, parce que la tension de vapeur de l'acide solidifié, au moment même de sa formation, est bien supérieure à la pression atmosphérique; tandis que le protoxyde d'azote liquide bout à -92° et se solidifie à -99° , de sorte que sa tension de vapeur est plus faible qu'une atmosphère. La densité du protoxyde liquide à 0° est égale à 0,9004, son coefficient de dilatation est très-considérable. Le protoxyde d'azote liquide est insoluble dans l'eau.

Note sur l'acide métavanadique, par M. B.-W. GERLAND (2).

Lorsqu'on fait bouillir une solution de vanadate de cuivre dans de l'acide sulfureux jusqu'à expulsion de ce dernier, il se dé-

(1) *Chemical News*, t. xxvii, p. 102.

(2) *Chemical News*, t. xxvii, p. 92.

pose des cristaux jaunes, brillants, homogènes en apparence et renfermant de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de vanadium V_2O_5 et de l'acide sulfureux. Ces cristaux s'altèrent rapidement à l'air, en perdant leur brillant et en devenant d'un vert foncé. Quoique formés en présence d'acide sulfureux, ils se décomposent lorsqu'on les traite par une solution d'acide sulfureux pur, et l'on obtient un mélange de cristaux bruns et de cristaux jaune orange; les premiers se dissolvent dans un excès d'acide sulfureux, mais non les seconds. Ceux-ci ne renferment ni cuivre, ni soufre, et sont inaltérables à l'air. Ils ne perdent pas de leur poids à 130° ; au rouge sombre, ils perdent de l'eau et laissent un résidu de pentoxyde de vanadium, qui fond et qui cristallise par le refroidissement. Leur composition répond à l'acide métavanadique VO^3H .

Dans certaines circonstances, l'acide sulfureux, en agissant sur le vanadate de cuivre, produit de l'oxyde vanadique qui se dissout.

Le vanadate de cuivre avait été préparé par double décomposition, entre le vanadate d'ammonium et le sulfate de cuivre. La liqueur filtrée fournit, par l'évaporation, de l'acide métavanadique semblable au précédent, mais retenant du cuivre (quelquefois jusqu'à 12 %), dont on se débarrasse par un traitement à l'acide sulfureux.

L'acide vanadique cristallisé se distingue de l'acide amorphe, rouge brique, par une plus grande résistance aux agents chimiques.

L'acide sulfureux ne l'attaque que difficilement, ainsi que l'ammoniaque. Le carbonate de soude ne le dissout qu'après une ébullition prolongée.

Sur les vanadates de thallium, par M. Th. CARNELLY (1).

Les vanadates alcalins se distinguent des phosphates en ce que les méta- et les pyrosels sont plus stables que les orthovanadates, tandis que c'est l'inverse pour les phosphates. Les phosphates de thallium, étudiés par M. Lamy, se rapprochent des phosphates alcalins. On verra que les vanadates de thallium se rapprochent plutôt des sels d'argent et de plomb.

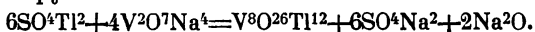
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 155. — 1873.

Dans ces combinaisons, le thallium a été dosé à l'état d'iodure séché à 115°. La liqueur filtrée contenant le vanadium était évaporée à sec, le résidu fondu avec CO_3Na^2 était redissous dans l'eau, sous un petit volume, et additionné de sel ammoniac. Le métavanadate d'ammonium déposé après douze heures, lavé au sel ammoniac puis à l'alcool, était enfin calciné pour être transformé en V^2O^5 par la calcination.

Orthovanadate de thallium VO^4Tl^3 obtenu par fusion de $3\text{CO}_3\text{Tl}^2$ avec V^2O^5 . — Masse fondue rouge, de 8,6 de densité, soluble dans 999 p. d'eau à 15° et dans 574 p. à 100°.

Pyrovanadate de thallium $\text{V}^3\text{O}^7\text{Tl}^4$. — Se précipite à froid par l'addition de sulfate de thallium à une solution d'*orthovanadate* de sodium; la solution devient alcaline. Il peut aussi s'obtenir par voie de fusion. Poudre jaune clair de 8,21 de densité (8,812 par fusion). Il exige 4996 p. d'eau froide et 3840 p. d'eau bouillante pour se dissoudre.

Octovanadate de thallium $\text{V}^8\text{O}^{26}\text{Tl}^{12}$ (correspondant au phosphate sodique de Fleitmann et Henneberg). — Poudre jaune, de 8,59 de densité, qui se précipite par l'addition du sulfate de thallium à une solution de pyrovanadate de sodium.



Il s'obtient aussi par double décomposition avec l'octovanadate de sodium. (Ce sel s'obtient en fondant $4\text{V}^2\text{O}^5$ avec $6\text{CO}_3\text{Na}^2$ et cristallise de sa solution sirupeuse avec $12\text{H}^2\text{O}$, ou avec $4\text{H}^2\text{O}$.)

On obtient l'*octovanadate d'argent* $\text{V}^8\text{O}^{26}\text{Ag}^{12}$ à l'aide du sel de sodium. C'est un précipité jaune foncé, presque insoluble dans l'eau, de 5,67 de densité à 18°. Mais il ne se forme pas comme le sel de thallium, en partant du pyrovanadate de sodium : il se précipite, dans ce cas, du pyrovanadate d'argent $\text{V}^3\text{O}^7\text{Ag}^4$.

Décavanadate de thallium $\text{V}^{10}\text{O}^{31}\text{Tl}^{12}$. — Précipité jaune, de 7,86 de densité, obtenu par l'addition de sulfate de thallium à du pyrovanadate de sodium contenant un excès d'acide vanadique. Soluble dans 9372 p. d'eau froide et dans 3366 p. d'eau à 100°.

Métavanadate de thallium VO^3Tl . — Il s'obtient en fondant du carbonate de thallium avec son équivalent de V^2O^5 . Masse lamelleuse de couleur foncée. Densité = 6,019 à 17°, soluble dans 11504 p. d'eau froide et dans 4756 p. d'eau à 100°.

Tétradécavanadate de thallium $\text{V}^{14}\text{O}^{41}\text{Tl}^{12}$. — Ce sel complexe se précipite par l'addition de sulfate de thallium à du métavanadate d'ammonium. C'est une poudre cristalline d'un blanc sale.

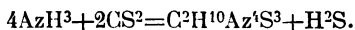
CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de l'acide sulfocarbamique,
 par **MM. H. HLASIWETZ** et **J. KACHLER** (1).

Les acétones et les aldéhydes, traitées par le sulfure de carbone et l'ammoniaque, donnent des combinaisons particulières. Les auteurs ont cherché à produire une combinaison analogue avec le camphre. Il ne se produit pas, à la vérité, de semblables composés, mais on obtient une combinaison de CS_2 et d'ammoniaque qui ne se produit pas en l'absence du camphre. Ce dernier peut être remplacé par d'autres corps, par exemple par le phénol, qui, comme lui, agissent en apparence par leur simple contact.

Dans des cols droits, bouchés à l'émeri, on dispose une solution de 2 grammes de camphre dans 20 grammes de sulfure de carbone et 40 grammes d'ammoniaque ordinaire. Après avoir bien agité, on abandonne ces flacons dans un lieu frais. Après quelques heures, il se dépose des cristaux de la grosseur d'un grain de chènevis. On décante les deux couches liquides, en ayant soin que la supérieure, qui est orange et ammoniacale, n'arrive pas en contact avec les cristaux, qui se redissoudraient. On laisse sécher ces cristaux sur du papier jusqu'à ce qu'ils soient à peu près incolores. Ces cristaux, qui sont grenus et brillants, sont solubles dans l'eau et leur solution, abandonnée sur de la chaux, fournit des prismes volumineux et incolores. Type clinorhombique; faces observées : $b^{1/2}$, o^1 , $g^1 m$, h^1 (2).

L'analyse des cristaux A, séchés dans le vide, a conduit à la formule $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{S}^3$. Ce corps se forme d'après l'équation :



Il est très-instable et se colore peu à peu à l'air; sa solution dans l'eau a lieu alors avec un résidu de soufre.

Sa solution, chauffée avec HCl , dégage H^2S et renferme alors du sulfocyanate ammonique; avec la potasse, il y a dégagement d'ammoniaque. L'acide azotique l'oxyde vivement. Les sels d'argent et de plomb donnent des précipités jaunes qui deviennent

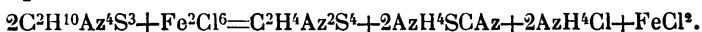
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 137. — 1873.

(2) Nous donnons la transformation dans la notation de Lévy, des symboles indiqués avec la notation de Miller : 111, 101, 010, 110 et 100. D'après la figure qui accompagne le mémoire, les cristaux présenteraient les faces : m , p , g , h^1 , e^1 . Il est probable qu'il y a eu erreur. (*Réd.*)

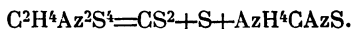
rapidement noirs. Le sulfate de cuivre donne un précipité jaune serin, stable et renfermant $C^2H^2Az^2S^3$. Cu; l'hydrogène sulfuré n'en précipite pas le cuivre.

Le corps A, dissous dans l'eau et additionné d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique, fournit des lamelles brillantes d'un corps B; il se produit une coloration rouge qui n'est persistante que quand tout le corps A est transformé.

Les cristaux qui se séparent sont incolores, nacrés, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant. Séchés à 100° , ils renferment $C^2H^4Az^2S^4$. Ils se forment en vertu de l'équation :



L'eau bouillante décompose ce corps suivant l'équation :



Combinaison phénylique. — Un mélange d'aniline, de sulfure de carbone et d'ammoniaque donne rapidement des cristaux qui remplissent tout le liquide. Ce composé, assez instable, cristallise dans l'alcool bouillant en beaux prismes; mais ceux-ci sont entremêlés d'un produit de décomposition qui se produit abondamment par l'action de l'eau bouillante. Le composé primitif est $C^{14}H^{18}Az^4S^3$, et le produit de décomposition est la *sulfocarbanilide* (diphénylsulfurée). On obtient des composés correspondants avec la toluidine, la naphtylamine, etc.

Quant à la nomenclature de ces composés, l'auteur propose le nom de *thiuram* pour le groupe AzH^2-CS . L'acide sulfocarbamique $AzH^2-CS.HS$ devient ainsi le *sulfhydrate thiuramique*; le composé A ci-dessus ($AzH.AzH^4-CS$) S, du *sulfure ammonio-thiuramique* et son dérivé cuivrique $(AzH)^2 Cu.(CS)^2 S$, du *sulfure cuprothiuramique*.

Le composé B est du *disulfure thiuramique* $(AzH^2-CS)^2S^2$, etc.

Action du cyanure de potassium sur le chloral; nouveau mode de production de l'acide dichloracétique;

par M. O. WALLACH (1).

Lorsqu'on ajoute une molécule de cyanure de potassium à une molécule d'hydrate de chloral en solution alcoolique, ou inversement, il se produit une vive réaction, avec dégagement d'acide cyanhydrique. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles brillan-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 114. — 1873, no 3.

tes; si l'on ajoute de l'eau, ces cristaux se dissolvent et il se dépose une huile dense qui, après dessiccation, distille principalement de 150 à 170°. Après rectification, on trouve que ce point d'ébullition se resserre entre 154 et 157°; la composition du produit est celle du *dichloracétate* d'éthyle. Les produits supérieurs renferment un corps cristallisable, fusible à 61-62° et qui est le *cyanhydrate de chloral* décrit par MM. Pinner et Bischoff et par M. Hagemann. Ce composé accompagne avec ténacité l'éther dichloracétique, et pour en débarrasser celui-ci il faut l'agiter fréquemment et le distiller avec de l'eau.

Le dichloracétate d'éthyle est stable. Chauffé avec HCl vers 150° il donne du chlorure d'éthyle et de l'acide dichloracétique. La potasse le saponifie de même avec une grande facilité. Le rendement de cet acide est considérable et son mode de préparation par ce procédé est très-commode.

La solution aqueuse d'où s'est séparé l'éther dichloracétique renferme du chlorure et du dichloracétate de potassium. Ce dernier sel cristallise dans l'alcool en lames nacrées (ce qui n'a lieu avec l'acide dichloracétique ordinaire qu'après un grand nombre de cristallisations). La formation de l'acide dichloracétique, en partant d'une solution alcoolique d'hydrate de chloral (qu'on peut supposer renfermer de l'alcoolate de chloral), s'explique par l'équation :



Le chloral anhydre, dissous dans de l'éther exempt d'alcool, ne réagit pas sur le cyanure de potassium. Mais la réaction a lieu en l'absence de l'alcool, avec l'hydrate de chloral. Le produit direct de la réaction est alors l'acide dichloracétique libre, accompagné de chlorure et de dichloracétate de potassium.

Si l'on ajoute à du cyanure de potassium une solution d'hydrate de chloral dans la benzine, la réaction est des plus énergiques, et il faut opérer dans un vase spacieux. En opérant lentement, on observe un dégagement d'acide cyanhydrique et l'on obtient un produit noir, visqueux, formé surtout de cyanhydrate de chloral.

Mais si l'on ajoute l'hydrate de chloral solide, par petites portions, à du cyanure de potassium placé sous la benzine, celle-ci fournit par l'évaporation lente de petits cristaux rhombiques, insolubles dans l'eau, cristallisables dans l'éther et dans le chloroforme, fusibles à 123-124° en s'altérant. Ce corps se dédouble par

l'action de la chaleur ou par celle de l'acide sulfurique en chloral et chloralide. Sa composition est exprimée par la formule $C^7H^5Cl^8O^2Az$; il serait prématuré d'assigner à ce composé une formule rationnelle.

La chloralide (qui fond à 114-115° et qui bout à 272-273°) présente la formule empirique $C^5H^2Cl^6O^3$; elle ne doit plus renfermer le groupe OH, car elle n'est pas attaquée par le chlorure de phosphore, si ce n'est à une température à laquelle ce dernier se dissocie et agit par les deux atomes de chlore mis en liberté.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide acrylique;
par **M. J. WISLICENUS** (1).

Lorsqu'on chauffe 1 gramme d'acrylate de sodium (préparé par oxydation de l'acroléine, au moyen de l'oxyde d'argent) avec 6^{cc} d'acide iodhydrique bouillant à 127°, en vase clos pendant 3 heures à 130°, l'acide acrylique se transforme en acide β -iodopropionique :



Le contenu des tubes est agité avec de l'éther, l'éther est chassé par distillation, le résidu cristallin est comprimé et purifié par deux cristallisations dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des lamelles caractéristiques de l'acide β -iodopropionique fusible à 83-84°. La transformation est très-nette.

Inversement, en distillant un mélange intime de quantités équivalentes d'acide β -iodopropionique et d'oxyde de plomb, on convertit cet acide facilement en acide acrylique. Il suffit de distiller une ou deux fois le liquide obtenu sur de petites quantités d'oxyde de plomb pour le débarrasser complètement de l'acide β -iodopropionique et obtenir de l'acide acrylique, qui ne renferme plus qu'un peu d'eau.

Sur l'éthylamyle; par M. H. GRIMSHAW (2).

L'éthylamyle, obtenu par M. Wurtz par l'action du sodium sur un mélange d'iodures d'éthyle et d'amyle, a fourni à M. Schorlemmer un chlorure d'heptyle, puis un alcool heptylique qui est l'alcool normal, puisqu'il donne de l'acide cœnanthylique par oxy-

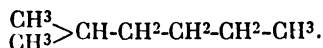
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 1. — 1873.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 163. — 1873.

dation. Cet éthylamyle, bouillant à 90°, est différent de l'heptane du pétrole, qui bout à 98° et qui a pour constitution



tandis qu'on a, d'après M. Erlenmeyer, pour l'éthylamyle

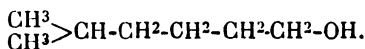


Dans ses recherches sur les paraffines normales, M. Schorlemmer a trouvé que, par une action ménagée du chlore, il se forme un chlorure secondaire en même temps que le chlorure normal. L'auteur a recherché comment se comporte l'éthylamyle dans ces circonstances.

Le produit de la réaction du sodium sur un mélange d'iodures d'éthyle et d'amyle fut soumis à la distillation fractionnée. L'éthylamyle (qui était mélangé d'une quantité plus ou moins considérable de diamyle) fut obtenu bouillant à 90°, densité = 0,6833 à 18°,4. Le chlore sec, en agissant à la lumière diffuse sur les vapeurs de cet hydrocarbure maintenu en légère ébullition, fournit un mélange de chlorures bouillant de 140 à 150°. Ces chlorures furent soumis à l'action de l'acétate de potasse et de l'acide acétique et fournirent un *heptylène* bouillant à 91°; densité à 16° = 0,7060, puis un acétate distillant de 160 à 175°. Cet acétate donna par la saponification un mélange d'alcools que l'oxydation transforma en un acide heptylique et en une acétone $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$ bouillant à 145°. L'acide heptylique formé dérive d'un alcool heptylique primaire, et, comme il est différent de l'acide œnanthylique, l'auteur le nomme *acide iso-œnanthylique*. Le sel d'argent $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Ag}$ a été obtenu en petites aiguilles; le sel barytique n'a pas été obtenu cristallisé; le *sel de calcium* $(\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise en petites aiguilles.

L'acétone $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$ (densité = 0,8747 à 17°) donne par oxydation de l'acide valérianique et de l'acide acétique, c'est donc de la méthylamylacétone qui, d'après M. Popoff, bout à 144°.

L'éthylamyle a donc donné, par l'action du chlore, un chlorure primaire et un chlorure secondaire. L'alcool dérivé de ce dernier est du méthylamylcarbinol $(\text{CH}^3)^2.\text{C}^3\text{H}^5.\text{CH}^3.\text{CH}.\text{OH}$. Quant à l'alcool iso-œnanthylique dérivé du chlorure primaire, il se représente par



Sur les heptanes du pétrole; par M. C. SCHORLEMMER (1).

L'auteur a montré antérieurement que le pétrole de Pensylvanie renferme deux hydrocarbures C^7H^{16} l'un bouillant à 98° , l'autre à 90° . Ce dernier fut soumis à la série de réactions indiquées dans la note ci-dessus pour rechercher s'il est identique avec l'éthylamyle, dont il possède le point d'ébullition. L'acide $C^7H^{14}O^2$ qui en dérive possède le point d'ébullition et les caractères de l'acide iso-céanthylique. L'acétone obtenue en même temps possède l'odeur de la méthylamylacétone, mais ses produits d'oxydation sont différents, car les seuls produits obtenus sont l'acide acétique et l'acide carbonique.

Cette acétone peut donc dériver du *méthyléthylisopropylméthane* $CH \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^3 \\ CH(CH^3)^2 \end{cases}$ ou du *diéthyl diméthylméthane* $C \begin{pmatrix} CH^3 \\ C^2H^3 \end{pmatrix}^2$ hydrocarbure que MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu par l'action du zinc-éthyle sur le *méthylchloracétol*.

L'action de l'acétate de potassium sur le mélange des chlorures dérivés de l'heptane normal donne naissance à une certaine quantité d'heptylène bouillant à $98-99^\circ$. La moitié environ de cet heptylène s'unit à froid à l'acide chlorhydrique pour donner un chlorure bouillant vers 140° ; l'autre moitié ne s'y combine qu'à 120° et donne un chlorure bouillant à $149-150^\circ$. Chauffé avec de la potasse alcoolique, ces deux chlorures donnent de l'heptylène bouillant à la même température, à 98° .

Ce mode de séparation des oléfines isomériques a déjà été employé par M. Lebel pour séparer les amylènes et les hexylènes contenus dans les pétroles de Pechelbronn.

Action des sulfocyanates sur l'acide benzoïque;
par M. KEKULÉ (2).

M. Pfankuch a décrit (3) sous le nom d'*acide benzacrylique* un acide $C^6H^3C.COOH$, qui est à l'acide benzoïque ce que l'acide acrylique est à l'acide acétique et qui prend naissance par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 172. — 1873.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 110. — 1873, n° 3.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 498.

la distillation d'un mélange de benzoate et de sulfocyanate de baryum (et non de cyanure, comme nous l'avons indiqué par erreur). L'existence d'un pareil acide ne peut évidemment être niée d'une manière absolue, mais elle est en complet désaccord avec les faits connus jusqu'à présent. Dans la distillation du benzoate et du sulfocyanate de baryum, M. Pfankuch a obtenu, outre le benzonitrile, du tolane et un mélange de deux autres nitriles ; c'est ce mélange qui, sous l'influence de la potasse, fournit l'acide benza-crylique.

A côté de ces résultats il faut citer ceux de M. Letts, qui, avec un mélange de benzoate et de sulfocyanate de potassium, a obtenu presque exclusivement du benzonitrile.

L'auteur a fait répéter ces expériences par M. Williams. Les indications de M. Letts se sont pleinement confirmées. Il n'en a pas été de même celles de M. Pfankuch. 190^{gr} de benzoate de baryum furent distillés avec 200^{gr} de sulfocyanate de baryum : il y eut dégagement d'hydrogène sulfuré. Le produit brut, distillé dans le vide, donne principalement du benzonitrile. Les portions bouillant à une température plus élevée furent distillées ensuite, celles qui passèrent de 200 à 245° étaient liquides, celles passant de 245 à 247° étaient épaisses et contenaient de petits cristaux jaunes. L'une et l'autre de ces portions ont donné de l'*acide benzoïque* par l'action de la potasse. Pendant la distillation des dernières portions, il se concrète dans le tube une masse cristalline jaune. Celle-ci paraît être un mélange d'hydrocarbures. L'un de ceux-ci, fusible à 59°, est probablement du tolane, et l'autre, qui fond à 143°, est celui que MM. Kekulé et Franchimont ont obtenu récemment par la distillation du benzoate de calcium. M. Purper a étudié en outre l'action de l'acide benzoïque sur le sulfocyanate d'ammonium. En faisant réagir les deux corps secs, molécule pour molécule, la réaction est achevée à 170° : il se dégage de l'oxysulfure de carbone, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride carbonique. Le produit solide est presque entièrement formé de *benzamide*, et cette réaction constitue peut-être le meilleur mode de préparation de ce composé.

M. Letts a montré récemment que le sulfocyanate de potassium donne des amides par l'action des acides gras, et des nitriles par l'action de l'acide benzoïque et d'autres acides aromatiques. Cette différence tient à ce que le benzoate de potassium réagit sur la benzamide en lui enlevant de l'eau pour la transformer en benzo-

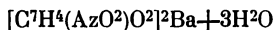
nitrile, réaction qui a été vérifiée directement. Le benzoate d'ammonium n'enlève pas d'eau à la benzamide, c'est ce qui explique pourquoi, dans la réaction ci-dessus, on n'obtient que de la benzamide, même si l'on emploie un excès d'acide benzoïque.

Sur une nouvelle formation de l'acide métanitrobenzoïque ;
par M. P. GRIESS (1).

Lorsqu'on nitre l'acide benzoïque par le procédé de Gerland (*Ann. chim. phys.* [3] XLII, p. 495), on obtient l'acide *orthonitrobenzoïque* ; l'auteur vient de constater qu'il se forme en même temps une petite quantité d'acide *métanitrobenzoïque* (environ 2 % de l'acide benzoïque employé).

Pour extraire cet acide nitrobenzoïque brut, obtenu en ajoutant peu à peu 3 p. d'acide sulfurique à un mélange de 2 p. de nitre et 1 p. d'acide benzoïque (et chauffant à la fin légèrement), on fait bouillir celui-ci trois fois avec le double de son poids d'eau, on réunit les solutions aqueuses et on les neutralise à l'ébullition par l'eau de baryte. Pendant le refroidissement, la majeure partie de l'orthonitrobenzoate de baryum cristallise, tandis que le métanitrobenzoate, beaucoup plus soluble, reste en dissolution. Ces eaux mères fournissent par l'évaporation encore une certaine quantité d'orthonitrobenzoate, mais les cristallisations qu'on obtient ensuite sont très-riches en sel *méta*. On purifie ces derniers complètement par de nouvelles cristallisations dans le moins d'eau possible en ajoutant en même temps un peu de charbon animal.

Le sel de *baryum* cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution en tables rhombiques, d'un jaune de miel ; il renferme :



L'acide libre est en petites aiguilles, fusibles à 145°. (Beilstein et Kuhlberg indiquent 141°. V. ce Recueil, t. XVIII, p. 79.) L'alcool le dépose, par l'évaporation lente, en tables rhombiques, légèrement jaunâtres. L'acide métanitrobenzoïque et ses sels possèdent une saveur sucrée, intense, tandis que les acides isomères (*ortho* et *para*) ont une saveur amère. Les réducteurs le transforment en acide *anthranilique*.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. vi, p. 384.

Recherches cristallographiques sur la benzamide, l'acide benzhydroxamique, etc.; par M. C. KLEIN (1).

Acide benzhydroxamique (2). — Type orthorhombique : rapport des axes 0,325563 : 1 : 0,321707. Faces observées : m , g^1 , e^1 , a^1 ; clivage suivant g^1 . Plan des axes parallèles à h^1 ; bissectrice positive normale à g^1 . Double réfraction prononcée. Dispersion = 0.

Acide dibenzhydroxamique. — Type orthorhombique. Rapport des axes 0,671972 : 1 : 0,319461. Faces observées : p , g^1 , h^1m , e^1 , $e^{1/2}a^1$, $a^{1/2}$. Clivage suivant m . Plan des axes optiques h^1 ; bissectrice normale à g^1 . Dispersion $\rho < v$.

Tribenzhydroxylamine. — Type clinorhombique. Rapport des axes = 1 : 1,115835 : 0,334900. $L = 83^\circ 21' 20''$. Angles fondamentaux = $d^{1/2} : d^{1/2} = 149^\circ 24'$; $m : m = 96^\circ 36'$; $d^{1/2} : m = 118^\circ 14'$. Faces observées : $d^{1/2}$, m , h^1 , g^1 . La forme est allongée suivant m . Clivage suivant h^1 . Plan des axes optiques g^1 . Bissectrices presque normales à h^1 .

Benzamide. — Ce composé, envisagé jusqu'à présent comme orthorhombique, est clinorhombique. Rapport des axes = 1 : 0,228404 : 1,016827. $L = 89^\circ 22'$. Angles fondamentaux : $p : h^1 = 90^\circ 38'$, $a^1 : h^1 = 135^\circ 10'$; $m : m = 154^\circ 16'$. Faces observées : m , h^1 , p , a^1 , $a^{1/2}$. Les cristaux sont souvent maclés, suivant la face h^1 . Plan des axes parallèle à g^1 .

Isurétine (3). — Type orthorhombique. Rapport des axes 0,65563 : 1 : 1,12041. Angles principaux $m : m = 113^\circ 30'$ $e^1 : e^1 = 83^\circ 30'$. Faces observées : m , e^1 , $b^{1/2}$ hémiedre. Plan des axes optiques parallèle à p . Bissectrice normale à g^1 .

Essais de synthèse de la tyrosine; par M. A. LADENBURG (4).

M. Barth, ayant obtenu de l'acide paroxybenzoïque par la fusion de la tyrosine avec de la potasse, envisage la tyrosine comme un acide oxyphénylamidopropionique $C^6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ C^2H^3(AzH^2) \end{array} \right. CO^2H$. Mais

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 179. — 1873.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 358.

(3) *Idem*, t. XVII, p. 345.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 129, — 1873, n°3.

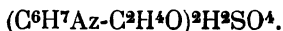
la plupart de ses réactions permettent aussi de la considérer comme de l'acide *éthylénoxyparamidobenzoïque* $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzHOC^2H^5 \\ CO^2H \end{array} \right.$

L'auteur a cherché à préparer cet acide. Pour cela il a chauffé à 50°, pendant deux jours, en tubes scellés, de l'oxyde d'éthylène et de l'acide paramidobenzoïque; puis il a fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool étendu et bouillant.

L'acide éthylène-oxyparamidobenzoïque n'est pas identique à la tyrosine. Il cristallise en beaux prismes fusibles à 187°, peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool. Son point de fusion et sa composition se rapprochent de ceux de l'acide paramidobenzoïque, mais il n'est pas troublé par l'acétate de plomb, tandis que ce dernier, même en solution étendue et bouillante, donne un précipité cristallin d'un sel double (acétoparamidobenzoate).

Les éthylénoxyparamidobenzoates métalliques sont très-solubles dans l'eau. Parmi les combinaisons avec les acides, l'azotate se distingue par la netteté de ses cristaux, différents de ceux de l'azotate paramidobenzoïque.

Chauffé au bain d'huile à 210°, l'acide éthylénoxyparamidobenzoïque perd de l'acide carbonique et il se forme une base liquide brune qu'on met en liberté en reprenant par l'eau, ajoutant de la soude, agitant avec de l'éther et évaporant la solution éthérée. Les sels de cette base sont très-solubles. La sulfate cristallise dans l'alcool en aiguilles ayant pour composition



Sur la formation directe des amides aromatiques;

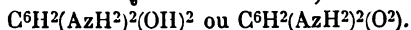
par M. H. SALKOWSKI (1).

L'auteur a mis hors de doute que le produit de réduction de la dinitraniline par l'étain et l'acide chlorhydrique est la *triamidobenzine*. On isole celle-ci de son chlorhydrate par distillation avec un grand excès de chaux. On l'obtient beaucoup moins pure qu'en partant de l'acide triamidobenzoïque. Il est à remarquer que M. Hofmann, en réduisant la dinitraniline par le fer et l'acide acétique, a obtenu de l'ammoniaque et de la diamidobenzine (phénylène diamine).

L'auteur espérait de même arriver à la tétramidobenzine par la réduction de la trinitraniline (picramide); mais malgré toutes les précautions prises pour empêcher une oxydation pendant les

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 139. — 1873, n° 3.

opérations, il a obtenu une base oxygénée, non encore isolée, mais qui, d'après les analyses de ses sels, renferme :



L'action de l'ammoniaque sur les nitransols isomériques a conduit aux résultats prévus. Celui qui provient du nitrophénol volatil, qui n'est attaqué que vers 200°, donne la *métanitraneline* de M. Zincke, et l'orthonitransol, qui s'attaque déjà à 140°, donne la nitraneline ordinaire.

L'acide anisique et ses isomères ne donnent pas d'acides amidés par l'action de l'ammoniaque. A 200° il n'y a aucune réaction; à 250° il se forme un oxyde, de petites quantités de phénol et peut-être d'anisol.

Il ressort de là que c'est bien la présence du groupe AzO^2 qui détermine la substitution du groupe AzH^2 aux groupes OCH^3 ou OC^2H^3 des dérivés benzéniques et benzoïques renfermant ces groupes, et que cette substitution est d'autant plus facile que le composé renferme en même temps un plus grand nombre de groupes AzO^2 .

Sur les isoméries des hydrocarbures térébiques;

par M. C.-R.-A. WRIGHT (1).

Le point de départ de ces recherches est l'essence de muscade et l'essence d'orange, dans lesquelles M. Gladstone a rencontré des terpènes bouillant à 167 et à 174°. La distillation fractionnée de l'essence de muscade a fourni :

1° 70 0/0 d'un hydrocarbure $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ (myristicène) bouillant à 163-164°, et renfermant de petites quantités de cymène;

2° Un mélange (environ 15 0/0) de terpène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ bouillant à 175-179°, renfermant un peu de cymène;

3° Un composé oxygéné $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$, bouillant à 212-218°;

4° Un liquide distillant de 260 à 290°, et renfermant $\text{nC}^{10}\text{H}^{13}\text{O}^2$;

5° Une résine (environ 2 0/0) $\text{C}^{40}\text{H}^{56}\text{O}^5$, ne distillant pas à 300°.

L'hydrocarbure de M. Gladstone, bouillant à 167° et qu'il a nommé myristicène, est donc un mélange de deux terpènes.

Le composé oxygéné (myristicol de Gladstone) se transforme par la chaleur en une modification polymérique, résineuse. Les agents déshydratants le transforment en cymène et PCl^5 en un chlorure $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Cl}$, dédoublable facilement en $\text{C}^{10}\text{H}^{14} + \text{HCl}$.

(1) *Chemical News*, t. xxvii, p. 82. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 147. — 1873, n° 3.

L'essence d'orange fournit un hydrocarbure (hespéridène) bouillant d'une manière constante à 178° (corrigé), puis une petite quantité (0,3 %) d'un corps oxygéné identique au myristicol, sauf qu'il possède une odeur différente.

Le cymène fut isolé des hydrocarbures précédents par un traitement à l'acide sulfurique et par distillation dans la vapeur d'eau. Ce cymène donne de l'acide téréphtalique par oxydation. On obtient de même du cymène par l'essence de térébenthine : l'auteur conclut de là que l'acide téréphtalique, obtenu par l'oxydation de certains térébènes, résulte d'un mélange de cymène. En effet, l'hydrocarbure de l'essence d'orange, ou hespéridène, qui ne fournit pas de cymène par l'action de l'acide sulfurique, ne donne pas non plus d'acide téréphtalique.

Le myristicène produit beaucoup plus de chaleur que l'hespéridène, par son mélange avec l'acide sulfurique.

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique transforment l'hespéridène en acides carbonique et acétique ; cependant, il se forme une petite quantité d'un liquide, isomère du camphre et bouillant à 210°. L'absence d'acide téréphtalique parmi les produits d'oxydation est d'autant plus remarquable, que le dibromure d'hespéridène fournit très-aisément du cymène.

Traité par l'acide nitrique, le myristicène fournit un acide $C^{20}H^{26}O^{16}$ après dessiccation à 100°, et l'hespéridène un acide $C^{20}H^{26}O^{17}$; ces acides retiennent $2H^2O$ par leur dessiccation sur l'acide sulfurique. Leurs propriétés rappellent celles de l'acide camphorésinique.

Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, l'hespéridène n'a pas fixé d'hydrogène. L'acide iodhydrique gazeux s'y combine en donnant un liquide instable.

Sur une nouvelle série d'hydrocarbures aromatiques ;

par M. Th. ZINCKE (1).

Dans la réaction de la poudre de zinc sur un mélange de benzène et de chlorure de benzyle, il se produit, outre le diphénylméthane (benzylbenzène), d'autres hydrocarbures que l'auteur a réussi maintenant à isoler.

Après la distillation du diphénylméthane, la température s'élève rapidement jusqu'au delà des indications du thermomètre à mercure et il distille un liquide se concrétant par le refroidis-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 119. — 1873, n°3.

sement en une bouillie grenue et cristalline. A la fin de la distillation, il passe un corps solide jaune, puis le résidu se charbonne. La bouillie cristalline fut traitée par un peu d'éther, puis exprimée entre des doubles de papier, pour lui enlever la partie liquide; la solution éthérée laissa déposer lentement des croûtes cristallines qui furent jointes à la partie solide; par l'évaporation complète elle abandonna une huile non solidifiable.

Le produit solide se dépose dans l'alcool bouillant en cristaux aciculaires; les eaux mères retiennent du produit liquide et un autre hydrocarbure. Les cristaux aciculaires constituent le produit fusible à 83-84° signalé par M. Doerr (1), mais ils constituent un mélange de deux hydrocarbures. L'un, qui paraît dominer, cristallise dans l'alcool bouillant en fines lamelles très-brillantes, ou, si les solutions sont étendues, en tables rhomboïdales transparentes; il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, un peu moins dans l'éther. Il fond à 86° et se concrète à 78° en une masse transparente qui devient cristallisable par la chaleur ou par le frottement. Il ne se combine pas à l'acide picrique.

Le second hydrocarbure, beaucoup plus soluble que le premier, cristallise en aiguilles soyeuses; il fond à 78° et se concrète à 68°. La séparation de ces hydrocarbures est très-difficile; l'éther est le meilleur agent à employer. Leur composition est sensiblement la même, et l'auteur les regarde comme deux dibenzyle-benzines isomériques $C^{20}H^{18}$; l'un d'eux pourrait cependant être de la tribenzyle-benzine $C^{26}H^{24}$. L'oxydation de ces hydrocarbures pourra donner des indications sur leur poids moléculaire.

La dibenzyle-benzine renferme les restes de deux molécules de toluène et de 1 molécule de benzine. Elle doit fournir un dérivé trinitré et un dérivé triamidé, ce dernier possédant la composition de la leucaniline.

Action du zinc sur un mélange d'hydrocarbures aromatiques et de combinaisons halogénées aromatiques;

par M. Th. ZINCKE (2).

Le chlorure de benzoyle donne sous l'influence du zinc une résine brune. Si la réaction était simple, on devrait pouvoir ob-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 504.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 137. — 1873, n° 3.

tenir un composé $\text{C}^6\text{H}^4\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}^6\text{H}^4$ identique ou isomérique avec l'anthraquinone ; mais l'auteur n'a pas pu isoler une semblable combinaison. Si l'on opère en présence de benzine, la majeure partie du chlorure de benzoyle se décompose comme s'il était seul. Cependant, parmi les produits secondaires distillant à une température élevée et renfermant un peu d'acide benzoïque et de benzophénone, se trouve un corps rouge, cristallisable dans l'alcool bouillant en grosses aiguilles fusibles à 145-146°. Cette communication a été motivée par la note publiée récemment par MM. Grucarevic et Merck, qui ont fait agir le zinc sur un mélange de chlorure de benzoyle et de naphthaline (1). L'auteur espère obtenir le triphénylméthane par l'action du zinc sur un mélange de benzine et de bichlorotoluène.

En partant de l'acide phénylbromacétique, il a obtenu de même un acide ayant la composition de l'acide diphenylacétique.

Sur l'anthracénamine ; par M. T.-L. PHIPSON (2).

Cette base s'obtient comme il suit : On introduit l'anthracène en poudre dans un peu d'acide azotique ordinaire, maintenu froid, il se produit une masse molle, fusible, brune, se desséchant en une masse résineuse. Celle-ci renferme de l'anthracène mononitré. On fait bouillir cette substance avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on traite la solution par de la potasse en excès, qui redissout l'oxyde d'étain et non l'anthracénamine formée.

Cette base, qui, d'après un dosage d'azote, renferme $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Az}$, forme un corps pulvérulent jaune pâle, donnant des sels solubles et cristallisables. Elle est très-soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau ; elle possède une saveur poivrée.

Les sel acides, traités par quelques grains de bichromate, prennent une belle couleur émeraude et précipitent une poudre verte, soluble dans l'alcool. Cette coloration se produit aussi avec l'acide nitrique, mais pas avec les autres agents oxydants.

En traitant par l'acide chlorhydrique l'huile verte obtenue par expression de l'anthracène brut, l'auteur dit avoir obtenu une

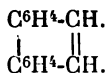
(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 411.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 574.

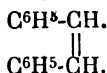
base ayant des propriétés et une composition toutes semblables, sinon identiques à celles de l'anthracénamine.

Sur la synthèse du phénanthrène; par M. C. GRAEBE (1).

La formule assignée par l'auteur au phénanthrène,

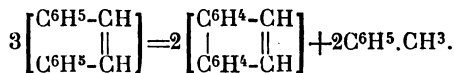


montre que cet hydrocarbure présente avec le stilbène



les mêmes relations que celles qui existent entre le carbazol (C^6H^4)²=AzH et la diphenylamine (C^6H^5)²=AzH. Or comme le carbazol peut se former par l'action de la chaleur sur la diphenylamine; il est à supposer que le phénanthrène peut se dériver du stilbène. C'est en effet ce qui a lieu.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de stilbène à travers un tube chauffé au rouge, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène, mais il se forme du toluène. Lorsque ce dernier a été isolé par distillation (110-120°) du produit de la réaction, le thermomètre s'élève au-dessus de 300° et de 310 à 340° on recueille un hydrocarbure qui est du phénanthrène, retenant plus ou moins de stilbène. Cette réaction a donc lieu suivant l'équation :



Le dibenzile (C^6H^5)².(CH²)² fournit de même du phénanthrène et du toluène, en même temps que du stilbène (Dreher et Otto).

Sur le phénanthrène et l'anthracène; par M. R. FITTIG (2).

L'auteur a déjà montré que la diphenylénacétone peut s'unir à une molécule de potasse en fusion pour donner le sel potassique d'un acide diphenylmonocarbonique ou *acide phénylbenzoïque*

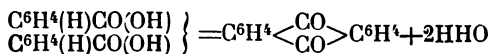


L'acide libre fond à 110-111°. Le sel de calcium, distillé avec

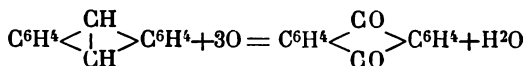
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 125. — 1873, n° 3.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 167. — 1873, n° 4.

de la potasse, fournit de nouveau de la diphénylénacétone, accompagnée de diphényle. Cette décomposition, qui doit suspendre au premier abord, est analogue au dédoublement de l'acide benzoïque en eau et anthraquinone, observée récemment, par M. Kekulé. Cette formation d'anthraquinone est le résultat de l'union des hydroxyles des groupes COOH avec un atome d'hydrogène du phényle, dans deux molécules d'acide benzoïque.



Dans la formation de l'anthraquinone par l'anthracène, l'union des deux atomes intermédiaires de carbone est rompue par la substitution de l'oxygène à l'hydrogène :



Ces faits démontrent bien que l'anthraquinone est une diacétone, ainsi que l'avait déjà fait entrevoir M. Graebe (1), et que dans l'anthraquinone et dans les quinones en général les deux atomes d'oxygène ne sont pas rivés l'un à l'autre.

Sur l'anthrapurpurine; par M. W.-H. PERKIN (2).

L'auteur donne ce nom à un composé contenu dans l'alizarine artificielle brute, et dont la séparation est assez pénible quoiqu'il présente des différences de solubilité assez marquées. Voici le moyen auquel s'est arrêté l'auteur : On dissout le produit brut dans une solution étendue de carbonate de soude et on l'agite avec de l'alumine fraîchement précipitée; l'alizarine est fixée à l'état de laque, tandis que l'anthrapurpurine passe dans la liqueur filtrée, d'où on la précipite par l'acide chlorhydrique. On la purifie par un traitement à l'alcool bouillant et par cristallisation dans l'acide acétique glacial d'où elle se dépose en aiguilles orange.

L'anthrapurpurine renferme $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^5$; elle se sublime en se décomposant en partie. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on la chauffe à 150° avec de l'acide acétique, elle donne un dérivé *triacétylique* $\text{C}^{14}\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3\text{O}^5$ cristallisable, d'un jaune pâle, fusible à $220-222^\circ$. Les alcalis en régénèrent à chaud l'anthrapurpurine.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 413.

(2) *Chemical News*, t. xxvii, p. 81.

On obtient une *tribenzoyl-anthrapurpurine* $C^{14}H^5(C^7H^5O)^3O^5$, fusible à 183-185° par l'action du chlorure de benzoyle.

Il résulte de la formation de ces dérivés que l'antrapurpurine représente de l'anthraquinone dans laquelle H^3 sont remplacés par $(OH)^3$, soit $C^{14}H^5O^2(OH)^3$; elle résulte sans doute d'un dérivé trisulfureux.

Chauffée à 100° avec de l'ammoniaque aqueuse, elle donne un composé pourpre foncé, isomérique sans doute avec la purpurine de M. Stenhouse.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la résistance qu'offrent au feu les différentes variétés de pierres employées dans les constructions; par M. Ad. OTT (1).

Les grands incendies de Chicago et de Boston ont attiré l'attention sur ce point important. Il a été constaté qu'aucun *calcaire* ne résiste entièrement à l'action d'un feu intense. Dans beaucoup de cas, le calcaire de l'Illinois s'était totalement transformé en chaux vive, de telle sorte que les constructions faites avec ces matériaux étaient absolument anéanties. Les calcaires magnésiens sont encore plus désavantageux, puisque le carbonate de magnésie perd déjà son acide carbonique à 315°.

Quant aux différentes variétés de *grès* employées à Chicago ainsi qu'à Boston, elles ont le mieux résisté à l'action du feu, comme pouvait le faire prévoir leur constitution chimique. En effet, le grès renferme de 80 à 97 % de quartz; le reste est formé de Fe^2O^3 , Al^2O^3 , CaO et MgO . La seule construction qui ait résisté, dans le district sud de Chicago, à la violence de l'incendie était faite en grès de Cleveland; on n'y a constaté ni fissures ni traces d'éclats.

Le *granit*, le *gneiss* et autres roches primitives sont considérés comme à peu près indestructibles; on sait cependant qu'il s'y détermine facilement des fissures: ainsi à Boston, dès le début de l'incendie, un mur de granit placé dans le voisinage d'un grenier d'abondance fut violemment désagrégé et les fragments projetés dans toutes les directions.

(1) *Engineering and Mining Journal*, décembre 1872, p. 355.

Les *pierres artificielles* au ciment de Portland, dont l'emploi tend à se propager beaucoup, ont à peine souffert à Chicago et ont pu servir à de nouvelles constructions.

Quant aux *briques* enfin, on les regarde comme devant très-bien résister au feu, étant obtenues à une haute température; mais on oublie qu'elles condensent facilement de l'eau. Cette eau à la vérité se dégage avec facilité, mais en même temps la brique devient poreuse et, par une nouvelle calcination, elle se vitrifie et perd de sa solidité.

Sur le zingage des objets en fer (1).

On commence par décaper les objets en fer en les laissant séjourner de 6 à 24 heures dans de l'eau additionnée de 1 % environ d'acide sulfurique, jusqu'à ce que leur surface soit métallique ou qu'elle le devienne par le frottement avec un linge et du sable humide; on les nettoie ensuite et on les plonge dans un lait de chaux très-étendu où on les laisse jusqu'au moment du zingage.

On prépare une solution de chlorure de zinc en dissolvant jusqu'à refus du zinc dans de l'acide chlorhydrique du commerce; on ajoute alors à cette solution un trentième pour cent de sel ammoniac en poudre. On introduit les objets en fer dans cette solution froide; après 1 à 2 minutes, déjà on remarque de petites bulles qui se dégagent et forment une mousse à la surface: cela indique que le zingage par voie humide s'est opéré. On laisse alors égoutter les objets, on les fait sécher sur une plaque de tôle chauffée et on les plonge un à un dans un bain de zinc fondu, dont on nettoie la surface à l'aide d'une cuiller.

Sur les impuretés du plomb et de leur influence sur les applications de ce métal; par M. G. BRIGEL (2).

Cette note ne renfermant aucun fait nouveau, nous nous bornons à la signaler.

Fabrication directe du fer et de l'acier; par M. SIEMENS (3).

M. Siemens a exposé devant la Société chimique de Londres

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccvii, p. 340.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 191. — 1873, n° 4.

(3) *Revue Scientifique*, 29 mars 1873. — *Chemical News*, t. xxvii, p. 157. — 28 mars 1873.

un nouveau procédé de fabrication du fer et de l'acier directement au moyen du minerai. Il commence par rappeler une communication antérieure (mai 1868) dans laquelle il décrivait en détail les différents procédés en usage à cette époque, y compris la fusion de l'acier en creusets, au moyen du four à gaz à chaleur régénérée, et sa fabrication par le procédé Siemens-Martin (riblons). Ces méthodes ont été appliquées largement, notamment par MM. Wickers et C^{ie} et par la *Landore Steel Company*. A elle seule cette dernière compagnie fabrique plus de mille tonnes d'acier par semaine, en partie par le procédé des riblons, en partie par la décarburation de la fonte au moyen du minerai de fer.

En ce qui concerne le rôle du manganèse dans l'acier, M. Siemens fait remarquer que, lorsqu'une fonte contenant une proportion suffisante de manganèse est employée pour fabriquer de l'acier Bessemer, on a trouvé qu'il n'est pas nécessaire, pour donner au métal le degré de carburation convenable, d'ajouter du Spiegel à la fin de l'opération, mais seulement de la fonte liquide. Au contraire, si l'on fabrique de l'acier sur la sole ouverte d'un four à gaz à chaleur régénérée, le manganèse contenu dans la fonte est, à très-peu près, le premier ingrédient qui s'oxyde. Le manganèse en s'oxydant entraîne une portion du phosphore et du soufre contenus dans le métal.

Après avoir rappelé les différents procédés de fabrication du fer et la dépense de combustible qu'il nécessite, dépense qui varie entre 10 tonnes de bois et 4 tonnes de houille par tonne de fer forgé, M. Siemens décrit les méthodes qu'il a essayées pour résoudre le problème qu'il avait en vue : la production directe du fer forgé et de l'acier au moyen du minerai.

L'appareil auquel il s'est arrêté consiste en un four rotatif à gaz et à chaleur régénérée, dont le cylindre mobile ou *rotator* est revêtu intérieurement de briques fabriquées avec de la *bauxite* (minéral renfermant 52 % d'alumine, 28 % Fe_2O_3 et 20 % d'eau) à laquelle on ajoute 5 % de plombagine et un peu de silicate de soude. Après l'avoir chauffé à une haute température, on y introduit une charge d'environ une tonne de minerai avec les fondants nécessaires, on mélange d'autres minerais, pour former, sous l'influence de la chaleur, une scorie liquide.

Le *rotator* est alors mis en mouvement, et une flamme intense lancée à l'intérieur pour chauffer complètement le minerai. On

introduit le charbon pour la désoxydation quand le minerai est sur le point de fondre : une violente réaction se produit alors et il se dégage de l'oxyde de carbone. Pour utiliser ce gaz, on souffle de l'air dans le four, à travers l'un des régénérateurs, en même temps qu'on réduit l'admission du gaz par l'autre régénérateur. L'addition du charbon a lieu en deux fois ; on ajoute d'abord les 20 centièmes de manière à ramener le sesquioxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique plus fusible, puis le reste du combustible nécessaire. On imprime alors au rotateur un mouvement plus rapide pour faire baller le fer réduit ; les loupes de fer ainsi produites peuvent être extraites pour être soumises au cinglage si c'est du fer forgé qu'on veut obtenir, ou pour être fondues avec du Spiegel si l'on veut obtenir de l'acier fondu.

On peut obtenir ainsi en deux heures une charge de 12 quintaux (600 kilogr.) de fer, avec une dépense de 1,400 kilogr. de houille ; le même poids d'acier exige 2 heures $1/2$ et 1,500 kilogr. de houille. C'est environ la moitié du charbon nécessaire pour produire une tonne de fer dans un haut-fourneau.

Jusqu'à présent les opérations ont porté surtout sur des minerais de fer purs, tels que ceux d'Afrique et d'Espagne ; mais M. Siemens a aussi essayé des minerais inférieurs, tels que le Cleveland et les résidus de pyrite épurés, avec lesquels il a réussi à préparer de très-bon fer, montrant ainsi qu'en sacrifiant une certaine partie du métal, il pouvait obtenir de ces minerais une qualité de fer meilleure qu'on ne le fait par les méthodes actuelles. L'acide phosphorique n'est pas réduit aussi facilement que le fer et, par conséquent, si l'on arrête l'opération avant que la réduction du métal soit complète, l'acide phosphorique restera presque entièrement dans la scorie.

La faible consommation de charbon indiquée par M. Siemens paraît surprenante au premier abord ; cependant elle suffit largement pour assurer la fusion et la désoxydation du minerai, les seules opérations nécessaires dans le nouveau procédé ; tandis que par les méthodes existantes le minerai doit être désoxydé, carburé et fondu, puis décarburé de nouveau par le puddlage, opérations qui nécessitent l'emploi de combustibles coûteux, coke dur et houille de bonne qualité.

M. Siemens a mis sous les yeux de la Société chimique de Londres des échantillons de fer et d'acier d'une excellente qualité, provenant des usines mentionnées plus haut. Pendant le travail

d'une semaine à Landore, le rendement en métal avait atteint la moyenne de 57,91 % du poids du minerai employé, minerai qui contenait 63 % de fer. Un minerai à 58 % a fourni 51 % de fer à l'usine expérimentale de M. Siemens à Birmingham.

Revue des Brevets français.

94558. — *Distillation des eaux ammoniacales en général.* — GUION, 15 mars 1872.

Les appareils à colonne employés pour la distillation des eaux ammoniacales s'engorgent trop facilement et nécessitent des démontages et des nettoyages fréquents.

L'inventeur emploie un appareil très-simple et facile à nettoyer, composé d'une série de caisses parallélipédiques superposées en étages les unes aux autres et portant chacune deux tubulures à la partie inférieure et deux autres à la partie supérieure. Par l'une des tubulures du bas entre de la vapeur, qui barbote dans le liquide, sort par une des tubulures du haut pour entrer dans celle du bas de la caisse suivante, et ainsi de suite. Par l'autre tubulure du bas coule l'eau, qui se rend dans la caisse placée au-dessous.

Deux courants inverses circulent donc dans l'appareil : un courant de vapeur montant qui rencontre des eaux de plus en plus riches, sort en haut et se rend dans les appareils de condensation ; un courant d'eau ammoniacale, qui, arrivé en bas, a perdu son ammoniac et sort par un tube à siphon, dont l'orifice se trouve presque à la hauteur du tuyau d'arrivée.

94563. — *Mode de clarification des eaux-vannes, des eaux d'épout, des eaux troubles en général.* — MARGUERITTE, Paris, 15 mars 1872.

La clarification de ces eaux se fait d'une manière continue au moyen de turbines horizontales ou verticales ; le nombre de ces appareils doit être tel, que l'eau, après les avoir traversés successivement, sorte parfaitement limpide du dernier.

94575. — *Procédé de fabrication d'acier et de fer aciers ou fer homogène.* — BAJAULT et ROCHE, 18 mars 1872.

Voy. ce Recueil, t. XIX, p. 276.

94576. — *Perfectionnements dans les appareils propres à la carburation du gaz.* — BIZOT, AKAR et C^{ie}, 26 février 1872.

Le brevet décrit un appareil pour la carburation du gaz par un liquide carburateur quelconque, qui offre l'avantage de pouvoir être rempli et vidé sans qu'on ait besoin de le démonter; de plus le degré de carburation est indépendant de la hauteur du liquide dans l'appareil. Les tubes d'arrivée et de sortie du gaz sont fixés à un flotteur convenablement équilibré qui les maintient toujours à la même hauteur du liquide; ils sont séparés par un peigne très-long, formé par des fils de crin très-rapprochés, et qui plonge dans le liquide à travers lequel le gaz est obligé de passer.

94579. — *Application de l'éther phénique comme désinfectant.* — CUGNET et DELANNE. Paris, 27 janv. 1872.

Les auteurs emploient comme désinfectant un produit qu'ils nomment *éther phénique* et qui s'obtient par la distillation sèche du benzoate de cuivre. C'est un produit cristallisé soluble dans l'alcool et précipitable par l'eau. Il est doué d'une odeur très-agréable, ce qui doit le faire préférer à l'acide phénique pour tous les usages domestiques, comme désinfectant.

94581. — *Four à fusion et à creusets superposés, applicable à la verrerie en général, plus spécialement aux verres à vitres, bouteilles, gobeletières et cristaux.* — DEVILLEZ. Paris, 18 mars 1872.

Le système proposé par l'auteur consiste en un four à étages et à creusets superposés, que l'on peut multiplier à volonté. L'avantage que présente ce système est de pouvoir maintenir constamment le four en fusion, d'obtenir du calorique un effet utile plus complet; enfin, un travail continu, parce que la matière mise dans le creuset superposé passe, après la fusion, dans un creuset inférieur destiné à l'affinage du verre. De là, la matière fondue coule dans une cornue ou creuset couvert, dans lequel le verre est cueilli à l'effet d'être soufflé dans un four à réchauffer.

94585. — *Application du noir d'aniline et des sels chimiques, pour teindre les cheveux, les plumes, etc.* — GODEFROY et C^{ie}. Paris, 19 mars 1872.

Les auteurs prétendent se réserver l'application du noir d'aniline, préparé par le chromate d'ammoniaque ou les autres chromates, à la teinture en noir des cheveux, plumes, peaux, matières textiles végétales et animales, ainsi qu'au marquage du linge.

94587. — *Éprouvette d'inflammation pour pétrole, schiste, etc.*
— GRANIER. Paris, 10 février 1872.

L'appareil décrit dans le brevet est un vase cylindrique surbaissé, au centre duquel on place un godet de même hauteur rempli par une mèche qu'on humecte de pétrole. Le pétrole à essayer est mis jusqu'à un niveau déterminé dans le cylindre extérieur ; ce dernier porte un couvercle percé d'un trou central entourant à une petite hauteur la mèche de pétrole, mais en laissant un espace annulaire. Le couvercle porte un autre trou destiné à recevoir un thermomètre. Le pétrole à essayer s'échauffe peu à peu, et sa vapeur finit par s'enflammer au contact de la mèche. La température marquée à ce moment par le thermomètre indique le degré d'inflammabilité du pétrole.

94609. — *Perfectionnements dans les piles à chlorure d'argent.* — GAIFFE. Paris, 20 mars 1872.

La grande solubilité du chlorure de zinc a conduit à un résultat pratique important pour les piles à chlorure d'argent où ce sel s'est formé ; on supprime une grande partie du liquide et l'on enveloppe le reste dans les pores d'un coussin de feutre ou d'une autre matière analogue, dont on entoure ensuite le cylindre de chlorure d'argent. Par ce moyen, les parties actives de la pile sont seules mouillées par le liquide excitateur, et on évite l'usure des lames produite par la déviation du courant. En second lieu, les vases, n'ayant plus besoin de fermeture hermétique puisqu'ils ne contiennent plus de liquide libre, ne courent plus le risque d'éclater sous la pression du gaz produit ; enfin, il ne se produit plus de suintement extérieur.

94640. — *Emploi des sarments et autres bois de vigne comme véhicule et générateur de l'acide acétique pendant l'opération du couvage dans la fabrication du vert-de-gris.* — BOUGETTE, 13 avril 1872.

On imbibe d'acide acétique ou de vinaigre des sarments de vigne plus ou moins divisés, qu'on met en contact avec des plaques de cuivre ; cette opération porte le nom de *couvage*. L'acétate bibasique de cuivre qui s'est produit se transforme en vert-de-gris du commerce par l'action de l'eau.

94656. — *Durcissement des carreaux, pierres, dalles, tuiles et tous autres agglomérés à base de chaux hydraulique et de ciments.* — LARMANJAT, 23 mars 1872.

Le durcissement des carreaux, tuiles, etc., qui ne se produit qu'après un temps très-long, a lieu, suivant l'auteur, très-rapidement lorsqu'on les soumet à des injections de vapeur d'eau, qui pénètrent dans tous leurs pores. L'appareil breveté se compose d'une chaudière verticale et d'une grande cuve carrée servant d'étuve et communiquant avec la chaudière par des tuyaux d'injection.

94657. — *Application sur toile de la poudre de quinquina rouge titré.* — LARRÉ, 5 février 1872.

Sur une toile en coton de 1 mètre de long sur 20 cent. de large, on applique au pinceau la poudre de quinquina titré délayée dans une solution de gomme arabique et de glycérine. On porte ensuite pendant une heure la toile dans une étuve à 30°. Ce produit, dont le brevet n'indique pas l'usage, est désigné sous le nom de *sparadrapine*.

94688. — *Perfectionnements dans la fabrication du ciment de Portland et dans les appareils employés, applicables en partie à la fabrication de briques, etc.* — GOREHAM, brevet anglais du 27 mars.

94694. — *Perfectionnements apportés dans le mode de fabrication du gaz d'éclairage.* — M. MARING et MERTZ. 25 mars 1873.

L'appareil décrit dans ce brevet consiste essentiellement en une cornue verticale suspendue librement par un rebord ; le cendrier est placé au-dessous et la chaleur circule tout autour par des carnaux. A la moitié environ de la hauteur, la cornue est séparée par un diaphragme muni de deux soupapes et d'une ouverture donnant passage au tube qui apporte les huiles à décomposer. Ces huiles tombent sur une plaque percée de trous et supportée par les deux soupapes ; elles tombent ensuite, en s'éparpillant, sur le fond de la cornue qui est chauffée au rouge. Ce fond est sillonné d'arêtes destinées à augmenter la surface de chauffe. Quand les gaz produits ont atteint une certaine pression, ils soulèvent les soupapes. Ces dernières, en retombant, impriment à la plaque percée une secousse qui fait tomber l'huile adhérente. Au sortir de la cornue, les gaz sont dirigés vers l'épurateur, en barbotant d'abord dans de l'eau.

94700. — *Perfectionnements dans les alliages métalliques et dans leur application à des surfaces de fer, pour prévenir leur*

corrosion et empêcher que les incrustations ne puissent s'y former. — SMITH, 26 mars 1872.

L'auteur emploie pour protéger le fer contre les corrosions et les incrustations produites par l'air, l'eau ordinaire et l'eau de mer, un alliage électropositif devant s'attaquer avant le fer. Pour que cet alliage protecteur soit efficace et durable, il faut qu'il soit seulement un peu plus électropositif que le fer; s'il l'était beaucoup plus, son usure en serait d'autant plus rapide. L'alliage le plus convenable serait un alliage de zinc (électropositif) et d'étain (électronégatif) en proportions convenables pour remplir la condition ci-dessus. Pour les plaques de fer, l'auteur propose d'appliquer cet alliage en bandes équidistantes dont la surface serait à celle du fer dans le rapport de 1 ou 2 à 144.

Pour protéger les tubes ou tuyaux de fer des conduites d'eau ou autres, la protection s'obtiendra le mieux par l'emploi d'un assemblage entier ou partiel du susdit alliage, que l'on substituerait aux cercles ou pièces coudées employées pour en relier les différentes parties. Ces assemblages seraient eux-mêmes composés d'alliage massif ou de fer recouvert d'alliage.

94707. — *Moyen de filtrer l'eau, les eaux d'égouts, les liquides saccharinés ou sucrés et autres fluides.* — DANCHELL, 30 mars 1872. (Brevet anglais du 30 octobre 1871.)

94713. — *Préparation du papier, des toiles et toutes autres substances végétales fibreuses, dans le but de les rendre imperméables et de leur donner les propriétés du cuir, du maroquin, de la toile cirée, etc.* — FUNKHOUSER, BROWN et BOUVIER, 29 mars 1872.

Ce procédé consiste à immerger à chaud le papier, la toile, etc., dans de la glycérine à 20 ou 25° B, additionnée de perlasse (carbonates alcalins).

Le Gérant : G. MASSON.

CLICHY. — Imp. PAUL DUPONT, rue du Sac-d'Asnières, 12.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 16 MAI 1873.

Présidence de M. Lamy.

Sont nommés membres non résidants : MM. W.-H. CHANDLER, à Bethlehem (Pensylvanie), Waldron SHAPLEIGH, à Paris, et J.-F. NILSON, à Upsala.

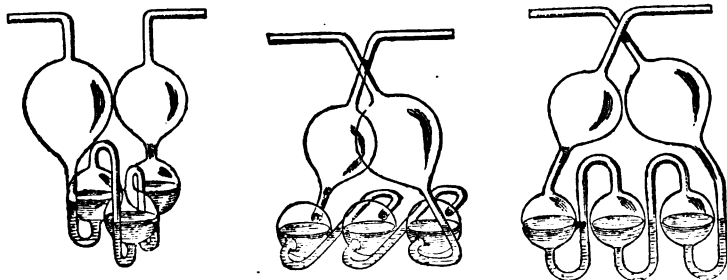
M. BOURGOIN fait connaître la préparation et les propriétés de l'acide oxymaléique $C^8H^4O^{10}$, qu'il a obtenu en partant de l'acide bibromosuccinique.

M. LAUTH expose les expériences qu'il a faites sur l'action de l'acide chlorhydrique sur les ammoniacs composés.

M. DEHÉRAIN fait connaître le résultat de ses recherches sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation.

M. WILLM communique deux notes de MM. CHAMPION et PELLET : La première concerne l'analyse des glycérides du commerce. La seconde est relative au dosage de la nitroglycérine dans les diverses variétés de dynamite.

M. Willm attire ensuite l'attention de la Société sur de nouvelles dispositions d'appareils à boules, construits par M. ALVERGNAT



et exposés sur le bureau. Dans ces appareils dont nous donnons la figure, les gaz sont forcés de traverser le liquide sur une longueur beaucoup plus considérable que dans les appareils ordinaires.

res; on peut y faire varier la pression du liquide en leur donnant une position plus ou moins inclinée.

M. TOMMASI décrit quelques dérivés acides de la naphtylamine, la *naphtylacétamide* et la *naphtylchloracétamide* obtenues par l'action du chlorure d'acétyle et du chlorure d'acétyle chloré sur la naphtylamine.

M. JUNGFLAISCH communique la suite des recherches qu'il poursuit relativement à l'action de la chaleur sur les pouvoirs rotatoires.

L'acide camphorique droit chauffé en vases clos avec de l'eau à des températures comprises entre 150° et 350° se transforme en deux autres acides optiquement inactifs qui jouent par rapport à lui le même rôle que les acides tartrique inactif et paratartrique par rapport à l'acide tartrique droit ou gauche. Ces deux modifications se transforment réciproquement l'une dans l'autre lorsqu'on les chauffe en présence de l'eau, de manière à éviter la production des anhydrides, et donnent lieu ainsi à des états d'équilibre variables avec la température. Cette transformation réciproque s'observe déjà nettement par l'ébullition prolongée de leurs solutions aqueuses.

Le premier de ces corps, celui qu'on peut nommer, au moins provisoirement, l'acide camphorique inactif, est assez soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool : sa solution aqueuse peu concentrée le laisse déposer lentement à froid en fines lamelles prismatiques groupées en choux-fleurs. Il semble être l'acide mésocamphorique, que M. Wenden a fait connaître comme résultant de l'action qu'exercent à chaud sur l'acide camphorique droit certains acides minéraux : ces agents ne joueraient dès lors qu'un rôle sans importance dans sa production.

Le second paraît identique à l'acide paracamphorique de M. Chautard : il serait la combinaison de l'acide droit et de l'acide gauche. Dissous à l'ébullition dans l'eau, puis soumis à des cristallisations répétées, il se dédouble peu à peu en acides camphoriques droit et gauche, celui-ci se déposant plus abondamment dans les dernières portions cristallisées. M. Jungfleisch présente à la Société une soixantaine de grammes d'acide camphorique gauche ainsi obtenu, puis purifié complètement par cristallisation dans l'acide acétique faible : ce corps nettement cristallisé est doué d'un pouvoir rotatoire égal à celui de l'acide droit, mais de signe contraire ; il est semblable, en un mot, à l'acide camphori-

que gauche obtenu par M. Chautard avec le camphre gauche de la matricaire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau, potasse et soude; par M. BERTHELOT.

J'ai étudié l'action de l'eau sur les hydrates de potasse et de soude, sur l'ammoniaque, enfin sur la chaux, la baryte et la strontiane anhydres et hydratées, afin d'obtenir la mesure thermique du travail accompli dans ces diverses réactions, travail qu'il importe de connaître pour résoudre certaines questions de mécanique moléculaire.

I. — POTASSE.

1° J'ai trouvé qu'un équivalent d'hydrate de potasse solide, KHO^2 , mis en présence de près de 100 fois son poids d'eau ($260\text{H}^2\text{O}^2$) dégage, d'après trois essais, $+ 12^{\text{cal}}$, 46.

La détermination de ce chiffre n'est pas sans difficulté à cause de l'extrême promptitude avec laquelle l'hydrate de potasse attire l'humidité atmosphérique. Pour réussir, j'ai dû fondre l'hydrate de potasse pur dans un petit creuset d'argent, et placer celui-ci encore rouge au sein d'un flacon à l'émeri à large ouverture. Le système complet, après refroidissement, a été pesé sur une balance capable d'apprécier 1 kilogramme au demi-milligramme, ce qui donne par différence le poids de la potasse. Pour faire la mesure thermique, on ouvre le flacon, on saisit le creuset avec une longue pince et on l'immerge aussitôt dans l'eau du calorimètre. La dissolution exige quelques minutes et une vive agitation. Dès qu'elle est accomplie, on prend la densité et le titre alcalimétrique de la liqueur, ce qui fournit le poids de l'alcali réel qu'elle contient. Ce poids doit être égal à celui de la pesée directe, pour que l'expérience soit valable, à un ou deux centièmes près, limite qui représente les erreurs des expériences. Par exemple, j'ai trouvé dans un essai le poids de la potasse :

Par la pesée..... 6^{gr} ,07.

Par le titre..... 6^{gr} ,03.

Il n'est pas possible d'arriver à une telle concordance lorsqu'on

coule la potasse fondue sur une plaque avant de l'introduire dans un flacon ; car elle reprend toujours, dans ces circonstances, une proportion notable d'eau, quelles que soient la promptitude et les précautions de l'opérateur.

2° La potasse solide du commerce, dite *pure*, renferme une proportion d'eau bien plus grande, et qu'il est facile de mesurer en comparant une pesée avec un essai alcalimétrique. J'ai mesuré la chaleur dégagée par une potasse de ce genre :

($\text{KHO}^2 + 0,88\text{H}^2\text{O}^2$), en présence de 110 H^2O^2 dégage, 1 ^{er} essai..	+4,63.
($\text{KHO}^2 + 0,87\text{H}^2\text{O}^2$), " " 2 ^e essai..	+4,57.
Moyenne.....	+4,60.

L'union de $0,88\text{H}^2\text{O}^2$ avec l'hydrate de potasse sous forme solide a donc dégagé $12,46 - 4,60 = 7,86$,

Soit pour H^2O^2 +8,93.

chiffre qui s'applique à la formation de quelque hydrate spécial, d'après ce qui suit.

3° J'ai préparé l'hydrate de potasse cristallisé, en beaux cristaux aigus et brillants, $\text{KHO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}^2$; je l'ai isolé, desséché avec soin sur une plaque de porcelaine dégourdie et placée dans une atmosphère limitée ; enfin j'en ai vérifié la composition en comparant la pesée avec l'essai alcalimétrique de chaque échantillon :

Cet hydrate se dissout donc dans l'eau avec une absorption de chaleur (très-faible d'ailleurs), contrairement à ce qui est dit dans plusieurs *Traités* ; mais il suffit d'une très-petite quantité d'eau mère interposée, et difficile à éliminer à cause de sa viscosité, pour expliquer la divergence, car la solution saturée de potasse dégage beaucoup de chaleur par la dilution. Au contraire la solution de l'hydrate cristallisé dans une solution presque saturée absorbera — 2,40 environ.

Il résulte des chiffres ci-dessus que l'union de $2\text{H}^2\text{O}^2$ avec KHO^2 sous forme solide dégage 12^{cal} , 49,

Soit pour H^2O^2 +6,25.

Mais ce dégagement de chaleur répond à la formation de plusieurs hydrates successifs, puisque les premières portions d'eau unies avec la potasse produisent beaucoup plus de chaleur que les dernières.

En effet, tout d'abord... $0,88\text{H}_2\text{O}^2$ développe $+7,86$ (pour H^2O^2 : $+8,93$);
 puis..... $1,12\text{H}_2\text{O}^2$ » $+4,63$ (pour H^2O^2 : $+4,12$).

Il existe donc au moins un hydrate solide, inconnu jusqu'ici, mais de composition intermédiaire entre la potasse KHO^2 , et l'hydrate cristallisé $\text{KHO}^2+2\text{H}_2\text{O}^2$.

On remarquera que la chaleur dégagée par la formation de ces deux composés successifs n'est pas proportionnelle au poids de l'eau combinée, c'est-à-dire que la formation thermique des divers hydrates de potasse ne répond pas à une loi numérique simple de proportionnalité, telle que celle qui régit la formation de certains oxydes métalliques (cuivre, étain).

Les deux hydrates de potasse que je viens de signaler ne sont probablement pas les seuls. En effet, l'étude thermique de la dilution des solutions de potasse, aussi bien que les propriétés physiques de ces solutions et les réactions chimiques qu'elles exercent, conduisent à admettre des combinaisons plus hydratées encore et analogues aux hydrates cristallisés de baryte et de strontiane.

4° J'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on étend d'eau les solutions de potasse diversement concentrées. Chaque nombre est la moyenne de deux ou trois déterminations concordantes. Il a été tenu compte dans tous mes essais de la chaleur spécifique des liqueurs.

Composition du liquide employé.	Poids de la potasse, KHO_2 , Densité.		Quantité d'eau additionnelle (dissolvant).	Chaleur dégagée—Q.	
	dans 1 kilogr.			Trouvée.	Calculée pour $200\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{KHO}_2 + 3,06\text{H}_2\text{O}_2$ (saturée).	503gr	1,532 vers 16°	+41 H_2O_2	+2,41	+2,38
+ 3,28.....	488	1,512 à 12	+42,5	+2,14	+2,11
+ 3,52.....	470	1,499 à 13	+44,3	+1,98	+1,95
+ 4,11.....	431	1,452 à 12,5	+50	+1,44	+1,41
+ 5,20.....	379	1,392 à 12,5	+60	+0,98	+0,95
+ 7,02.....	307,5	1,307 à 14,5	+33	+0,60	+0,57
+11,00.....	221	1,215 à 15	+60	+0,16	+0,13
+15,3	169	1,167 à 10	+79	+0,035	—0,06
+15,3	»	»	+17	+0,045	—0,06
+32,3 ...	»	»	+21	—0,035	—0,06
+46	»	1,062	+46	—0,03	—0,03
+48	»	»	+48	—0,035	—0,03
+54	»	1,053	+54	—8,028	—0,03
+55,3 (1 éq.=11)..	»	1,052 à 11,5	+56	—0,026	—0,025
+64,6	»	1,044	+65	—0,024	—0,025
+111 (1 éq.=21)..	»	1,026	+110	—0,000	—0,000

Au delà de $100 \text{ H}^2\text{O}^2$ la dilution ne produit plus que des résultats insensibles.

5° Ce tableau peut être représenté graphiquement par une courbe hyperbolique, qui indique un décroissement très-rapide de la chaleur de la dilution avec la quantité d'eau déjà combinée. Il est plus rapide que pour les hydracides, c'est-à-dire que la combinaison entre l'hydrate de potasse et l'eau se complète bien plus vite que celle des hydracides, pour un même nombre d'équivalents d'eau surajoutés. Le tracé graphique ne répond pas d'ailleurs à une courbe simple, la courbure variant rapidement à partir de $7 \text{ H}^2\text{O}^2$ et la courbe passant au-dessous de l'axe des x vers $14 \text{ H}^2\text{O}^2$ (valeurs négatives) et s'en écartant d'abord à une faible distance, pour s'en rapprocher ensuite asymptotiquement.

Au voisinage de 20 à $25 \text{ H}^2\text{O}^2$, il existe une solution telle que la plus petite addition ou soustraction d'eau donne également lieu à une absorption de chaleur : phénomène que les tensions de la vapeur d'eau émise par les solutions de potasse, telles qu'elles sont connues par les expériences de M. Wüllner, ne permettaient pas de soupçonner.

Ce changement de signe paraît indiquer que, la combinaison entre l'eau et la potasse étant devenue complète, les effets ordinaires de la dilution des solutions salines se manifestent. En effet, le mélange mécanique de l'eau avec une solution saline répond à un certain travail de désagrégation physique, faible d'ailleurs, mais qui s'accomplit avec absorption de chaleur.

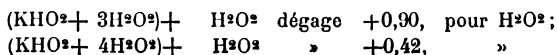
La formule

$$Q = \frac{23}{n^2}$$

représente assez fidèlement les nombres observés, jusque vers $n = 11$ ($\text{KHO}^2 + n\text{H}^2\text{O}^2$ étant la composition du liquide employé).

Au delà, il faut ajouter un terme correctif, tel que $-\frac{23}{10n}$, et la formule se réduit sensiblement à ce dernier terme depuis $n = 32$.

6° Cherchons encore la chaleur dégagée par l'union des équivalents d'eau successifs avec une solution saturée d'hydrate de potasse. D'après le tableau précédent :



$(\text{KHO}^2 + 5\text{H}^2\text{O}^2) + 2\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,42,	soit	+0,21	pour H^2O^2 ;
$(\text{KHO}^2 + 7\text{H}^2\text{O}^2) + 4\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,44,	»	+0,11	»
$(\text{KHO}^2 + 11\text{H}^2\text{O}^2) + 4\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,20,	»	+0,05	»
$(\text{KHO}^2 + 15\text{H}^2\text{O}^2) + 17\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,045,	»	+0,003	»
$(\text{KHO}^2 + 32\text{H}^2\text{O}^2) + 14\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,015,	»	+0,001	»
$(\text{KHO}^2 + 46\text{H}^2\text{O}^2) + 9\text{H}^2\text{O}^2$	»	+0,000;			
$(\text{KHO}^2 + 55\text{H}^2\text{O}^2) + 150\text{H}^2\text{O}^2$	»	-0,026.			

Les chaleurs dégagées décroissent d'abord suivant une marche analogue à une progression géométrique, conformément à une remarque faite par Hess pour l'hydratation de l'acide sulfurique; mais les valeurs numériques relatives à la potasse et à l'acide sulfurique diffèrent beaucoup, et elles ne sont pas non plus les mêmes pour les hydracides. Bref, il ne paraît pas que la tentative faite par ce savant pour découvrir ici des nombres qui fussent multiples d'une même unité générale, tentative reproduite dans ces derniers temps, soit confirmée par l'expérience, pas plus qu'elle n'est vérifiée par l'étude des hydrates solides de potasse.

7° Les volumes moléculaires occupés par $\text{KHO}^2 + n\text{H}^2\text{O}^2$, tels qu'ils résultent des densités ci-dessus, ne paraissent pas susceptibles d'une représentation simple. Observons cependant que l'écart entre le volume de l'eau qui dissout KHO^2 (56^{cc}, 1) et le volume de la solution correspondante diminue à mesure que l'eau augmente; il varie de 17^{cc}, 4 (solution saturée) à 4 centimètres cubes (solution renfermant 200 H^2O^2), sans que la limite de la contraction paraisse encore atteinte.

8° Le volume de l'hydrate solide, KHO^2 , étant 27 centimètres cubes environ, d'après la densité donnée par M. Filhol, on voit qu'il y a contraction d'un tiers, en présence de 3 H^2O^2 , et des six septièmes, en présence de 200 H^2O^2 .

Ces contractions marchent dans le même sens que la variation des chaleurs spécifiques, lesquelles présentent une différence croissante avec la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et de la potasse. Au contraire, elles n'offrent point de relation simple avec les chaleurs de dilution ou de dissolution correspondantes, et elles ne se changent point en dilatations au moment où la dilution absorbe de la chaleur au lieu d'en dégager. On retrouve donc à cette limite une opposition singulière entre le signe de la contraction et celui de la chaleur dégagée, opposition déjà observée pour certains mélanges liquides par MM. Bussy et Buignet.

II. — SOUDE.

1° J'ai trouvé que l'hydrate de soude pur dégage, en se dissolvant dans l'eau,

	Cal
$(\text{NaHO}^2) + 135\text{H}^2\text{O}^2$	+9,85
$(\text{NaHO}^2) + 154\text{H}^2\text{O}^2$	+9,70
Moyenne.....	9,78

La soude attire l'eau atmosphérique bien plus lentement que la potasse.

2° L'hydrate de soude du commerce, réputé pur, renferme un certain excès d'eau combinée. J'ai trouvé avec un échantillon de ce genre (deux essais) :

	Cal
$\text{NaHO}^2 + 0,76\text{H}^2\text{O}^2 + 195\text{H}^2\text{O}^2$	+7,31.
L'union de $0,76\text{H}^2\text{O}^2$ avec NaHO^2 , sous forme solide, a donc dégagé.	+2,47;
Soit, pour H^2O^2	+3,25,

nombres bien plus faibles que celui qui répond à l'union analogue entre KHO^2 et les mêmes quantités d'eau, soit +8,93 pour H^2O^2 .

3° Dilution des solutions de soude.

Composition.	Poids de la soude NaHO^2 dans 1 kil.	Densité vers 14 degrés.	Quantité d'eau additionnelle (dissolvant).	Chaleur dégagée.	
				Trouvée.	Calc. p. $200\text{H}^2\text{O}^2$
$\text{NaHO}^2 + 2,57\text{H}^2\text{O}^2$ (saturée)	464	1,494	$80\text{H}^2\text{O}^2$	+3,69	+3,59
2,84.....	439	1,470	86	+3,18	+3,09
3,29.....	404	1,436	64	+2,41	+2,13
4,09.....	358	1,383	75	+1,47	+1,37
5,58.....	285	1,312	59	+0,38	+0,18
8,78.....	200	1,220	46	+0,20	-0,42
15,4.....	126	1,140	76	-0,29	-0,40
18,4.....	»	»	61	-0,39	-0,49
27,8 (2 éq.=1 ^l)..	»	1,088 à 7°	27,6	-0,24	-0,46
37,4.....	»	1,067	74	-0,245	-0,32
55,8 (1 éq.=1 ^l)..	»	1,046	56	-0,145	-0,225
70,2.....	»	1,035	140	-0,155	-0,175
80.....	»	»	80	-0,075	-0,10
111,4 (1 éq.=2 ^l)..	»	1,023	111	-0,06	-0,08
223 (1 éq.=4 ^l)....	»	»	223	-0,02	-0,02

4° Ce tableau peut être exprimé par une courbe hyperbolique analogue à celle de la potasse, et donnant lieu aux mêmes remarques. La marche en est plus rapide encore ; la courbe atteint un terme auquel la dilution par $200\text{H}^2\text{O}^2$ représente une absorption de chaleur très-notable. Vers $6\text{H}^2\text{O}^2$, elle descend au-dessous

de l'axe des x ; elle arrive à un minimum, vers $9\text{H}^2\text{O}^2$; elle court presque parallèlement à l'axe jusque vers $30\text{H}^2\text{O}^2$; puis la courbe rebrousse et remonte asymptotiquement vers l'axe des x . Les tensions de la vapeur d'eau émise par les solutions de soude ne permettaient de prévoir aucune de ces circonstances.

La formule $Q = \frac{23}{n^2}$ représente les chaleurs dégagées jusque vers $5,6 \text{H}^2\text{O}^2$. Elle est la même que pour la potasse, c'est-à-dire que les *premiers travaux accomplis dans la dilution des solutions concentrées de la potasse et de la soude sont les mêmes*, malgré la différence qui existe entre les chaleurs de dissolution des hydrates solides.

Entre $5,6\text{H}^2\text{O}^2$ et $18,4$, il faut ajouter à la formule un terme correctif tel que $-0,60$. Au delà de ce point, le terme correctif $-\frac{23}{2n}$ suffit, et la formule finit même par se réduire à ce terme unique.

5° Les volumes moléculaires occupés par $\text{NaHO}^2 + n\text{H}^2\text{O}^2$ manifestent une contraction croissante qui n'a pas encore atteint sa limite pour $200\text{H}^2\text{O}^2$. Cette contraction, plus grande que celle des solutions de potasse équivalentes, est telle que le *volume des solutions étendues de soude est moindre que celui de l'eau* qu'elles renferment. L'écart s'élève à $-5^{\circ},9$ environ pour $\text{NaHO}^2 + 220\text{H}^2\text{O}^2$. Au contraire, le volume moléculaire des solutions concentrées l'emporte sur celui de l'eau : l'excès est de $+11^{\circ},5$ dans les solutions saturées. Mais dans ces circonstances même, il y a déjà contraction ; en effet la valeur ci-dessus est inférieure d'un tiers au volume de l'hydrate solide ($18^{\circ},8$), d'après la densité trouvée par M. Filhol.

La contraction des dissolutions des alcalis fixes est donc un fait général ; elle existe pour la soude comme pour la potasse, non-seulement dans les liqueurs qui dégagent de la chaleur par la dilution, mais aussi dans les liqueurs qui en absorbent.

6° Entre les volumes moléculaires d'une solution de potasse et d'une solution de soude équivalente, la différence n'est pas constante ; mais elle s'écarte peu de 9 centimètres cubes, chiffre qui se retrouve à peu près dans la comparaison des volumes des hydrates solides, comme aussi des solutions équivalentes des chlorures, iodures, sulfates, azotates de potasse et de soude. En effet, les volumes moléculaires de ces solutions rapportées à

l'équivalent de chaque sel diffèrent de 10 à 11 centimètres cubes environ ; ce qui est également la différence entre les volumes respectifs des chlorures et des azotates solides de ces deux métaux. On pourrait exprimer l'ensemble de ces résultats d'une manière abrégée, en disant que le volume du potassium combiné surpasse celui du sodium de 10 centimètres cubes.

Or le volume d'un équivalent (39 grammes) de potassium libre l'emporte de 21 centimètres cubes environ sur celui d'un équivalent (23 grammes) de sodium. Il résulte de cette comparaison que l'état moléculaire des deux éléments libres n'est pas comparable à celui des mêmes éléments combinés. J'ai déjà fait une remarque semblable pour les éléments halogènes ; mais les trois éléments halogènes (chlore, brome, iode) occupent à peu près le même volume à l'état libre, contrairement aux métaux alcalins. Cependant ils s'en rapprochent dans leurs composés par ce fait, qu'il existe également une différence à peu près constante entre les volumes des combinaisons correspondantes de ces trois corps avec un même élément ou système d'éléments.

7^o Comparons enfin les quantités de chaleur dégagées dans la formation des combinaisons, à partir des éléments. Les quantités dégagées par le potassium surpassent un peu celles que dégage le sodium, en formant les composés correspondants, mais l'écart s'élèverait seulement à 4 ou 5 centièmes de la valeur totale. D'après les déterminations connues, cet écart est bien moindre pour les métaux alcalins que pour les éléments halogènes. En outre le métal qui dégage le plus de chaleur est celui dont l'équivalent est le plus élevé et le volume le plus considérable ; tandis que les relations inverses existent entre les corps halogènes. Au surplus, l'étude thermique des métaux alcalins réclame de nouvelles expériences.

Sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation :
par **M. P.-P. DEHÉRAIN.**

J'ai déjà eu l'honneur, dans une précédente séance, d'annoncer à la Société les résultats auxquels je suis arrivé dans les recherches que je poursuis sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation ; je n'ai pas cessé, depuis l'époque déjà éloignée de ma première communication, de m'occuper de ce sujet, et je

crois pouvoir aujourd'hui donner une démonstration complète des faits annoncés au mois de décembre 1871.

Je rappellerai d'abord en peu de mots le problème qu'il s'agit de résoudre.

Quand on dose la quantité d'azote contenue dans un engrais placé sur une terre arable, puis qu'on détermine la proportion de ce même corps que renferment les récoltes développées sur le sol pendant la durée de l'assolement, on reconnaît que la quantité d'azote contenue dans la récolte est supérieure à celle qui se trouve dans l'engrais. Le fait a été établi par M. Boussingault pour les cultures de l'Alsace, et confirmé par M. Hervé Mangon pour les terres irriguées de la Provence. Cependant la terre soumise à ce régime ne s'épuise pas de matières azotées : on trouve dans les terres fumées avec cet engrais, qui semble insuffisant, une proportion notable d'azote combiné qui va en augmentant à mesure que se prolonge ce système de culture par le fumier. Il est clair enfin, que les prairies hautes qui ne sont jamais fumées et qui nourrissent pendant tout l'été un nombreux bétail, que la forêt qui ne reçoit non plus aucun engrais et qui perd avec le bois exploité des quantités sensibles d'azote contenu dans les matières albuminoïdes, supportent ces pertes sans devenir stériles. Comment l'azote atmosphérique intervient-il ? Quel est le mécanisme de sa fixation ? Tel est le problème que je me suis efforcé de résoudre.

Mes premières expériences avaient pour but de rechercher les réactions qui pouvaient déterminer cette fixation ; j'avais cru qu'elle se produisait dans le sol au moment de la combustion des détritux végétaux de toute espèce qui s'y brûlent lentement, par suite d'un phénomène, d'entraînement analogue à celui qui prend naissance quand on fait détoner un mélange d'air atmosphérique et d'hydrogène et qu'on voit apparaître en même temps que l'eau une petite quantité d'acide azotique, et je cherchais à reconnaître une diminution dans le volume d'azote introduit en même temps qu'une matière organique dans des tubes scellés et chauffés.

Les résultats obtenus à l'aide de mélanges de glucose et d'ammoniaque, de glucose et de potasse, de matière ulnique n'étaient pas constants, mais les réussites étaient assez fréquentes, et la quantité d'azote disparue assez grande pour qu'on fût certain de n'être la victime d'aucune illusion ; on perfectionna toutefois peu

à peu le procédé primitif de façon à rendre les chances d'erreur moins nombreuses et plus faibles, et une expérience heureuse réalisée au mois de juillet dernier me montra que si les résultats annoncés étaient exacts, l'interprétation que j'en avais donnée d'abord devait être, au contraire, abandonnée.

Je décrirai rapidement le procédé employé dans la première série d'expériences : on ferme à l'une de ses extrémités un tube à analyse ordinaire d'une capacité de 60 à 80^{cc} ; on y introduit une petite ampoule renfermant la matière réagissante ; on étrangle le tube, on le laisse refroidir, puis on le ferme rapidement ; il renferme à ce moment une quantité de gaz qui est égale à la capacité intérieure du grand tube, diminuée du volume extérieur de l'ampoule. Or, au mois de juillet dernier, on trouva à la fin d'une expérience dans laquelle 47^{cc},5 d'air avaient réagi sur du glucose, mélangé d'ammoniaque, introduit dans une ampoule fermée et cassée seulement après que le grand tube était soudé à la lampe, 21^{cc},0 d'azote seulement, il y en avait primitivement 38,0 ; 17^{cc} avaient disparu. Dans une autre expérience tout à fait analogue et disposée de même, 33^{cc},6 d'azote contenus dans le tube au commencement de l'expérience étaient réduits à 20^{cc},0 ; 13^{cc},6 avaient disparu. Or, dans le premier cas, il aurait fallu, pour former de l'acide azotique avec les 17^{cc} d'azote disparus, 42^{cc},5 d'oxygène, et dans le second, il en aurait fallu 34, quantités qui n'existaient pas dans les tubes au commencement : ceux-ci en renfermaient seulement, en effet, 9^{cc},5 et 8^{cc},4 ; de plus, dans un très-grand nombre d'expériences, j'avais reconnu la formation d'acide carbonique, d'où il était facile de conclure que ce n'était pas de l'acide azotique qui se formait dans le tube, mais une autre combinaison azotée ; en chauffant les tubes en expérience à une température plus élevée que je ne l'avais fait d'abord, je ne constatai pas de résultats plus avantageux ; enfin je ne pus jamais reconnaître la formation de cyanures dans les matières extraites des tubes, de telle sorte que je fus conduit à admettre qu'il se formait de l'ammoniaque.

En décomposant le glucose ou l'acide ulmique sous l'influence des alcalis, j'avais donc probablement mis de l'hydrogène en liberté, et cet hydrogène naissant, en s'unissant avec l'azote, avait formé de l'ammoniaque qui s'était enfin combinée avec les matières carbonées pour former un des composés azotés découverts par M. P. Thenard.

L'idée qu'il peut se former de l'ammoniaque dans le sol par la

réaction de l'hydrogène sur l'azote atmosphérique est ancienne; elle a été surtout développée par Mulder dans sa *Chimie appliquée à la physiologie*, mais, appuyée sur des preuves insuffisantes, elle n'a pas été admise, et MM. Lawes, Gilbert et Pugh, dans le grand mémoire qu'ils ont inséré aux *Philosophical Transactions* en 1861 la repoussent absolument.

Je ne pouvais agir de même, et les expériences précédentes me montraient que dans des réactions plus rapides, mais en même temps plus énergiques que celles qui se produisent dans le sol, cette formation pouvait avoir lieu, et je devais m'efforcer de reconnaître si elle se produisait encore à froid et sous l'influence de matières telles que le sol peut en contenir.

Il était clair, d'après mes études précédentes, que la disparition de l'azote gazeux devait être faible, puisqu'en chauffant et en employant les alcalis je n'observais habituellement que la disparition de quelques centimètres cubes d'azote; il convenait donc d'opérer plus rigoureusement que je ne l'avais fait jusqu'alors: j'entrevois le but, il s'agissait de l'atteindre.

Le mode d'opérer fut le suivant: on mesurait un volume d'air déterminé sur le mercure, à la pression du jour, observée en même temps que la température; on introduisait ensuite dans ce gaz mesuré les matières qui devaient agir sur lui: humus de vieux bois, sciure de bois, bois décomposé, glucose mélangé à la chaux, à la soude, à la potasse, à l'ammoniaque, etc.; on abandonnait l'expérience à elle-même à froid, ou encore à l'étuve, mais en ne dépassant jamais 35°; après huit ou quinze jours on transportait le gaz sur l'eau, on absorbait l'acide carbonique au moyen de la potasse, l'oxygène au moyen de l'acide pyrogallique, enfin on mesurait le gaz azote restant dans un long tube étroit où il était facile de lire les dixièmes de centimètre cube; le volume de l'azote primitif ramené à 0° et à 760^{mm} était enfin comparé au volume final, et on constatait son augmentation ou sa diminution.

Le mode d'opérer présente une irrégularité: il arrive toujours, quand on fait passer un corps solide dans la cloche renfermant le gaz mesuré, qu'on introduit en même temps une petite quantité d'air interposé dans ce corps solide, et qui se dégage sous l'influence de la pression moindre à laquelle il est soumis pendant la durée de l'expérience, si, ainsi que nous l'avons fait habituellement, les éprouvettes renferment une certaine quantité de mercure soulevé; qui se dégage encore quand, à la fin de l'expérience, l'eau rem-

place le mercure et chasse les gaz interposés dans le solide; mais on remarquera que cette erreur tend à augmenter la proportion d'azote contenue dans la cloche et par suite à masquer sa fixation, mais non, au contraire, à faire supposer qu'elle existe, quand en réalité elle n'a pas lieu.

Je donne dans le mémoire (1) une longue série d'observations faites par cette méthode; elle présente beaucoup de résultats négatifs, mais d'autres, au contraire, qui prouvent nettement que pendant la combustion lente des matières ulmiques ou des hydrates de carbone, l'azote disparaît; le bois, l'humus ont donné des résultats particulièrement nets, on a observé des fixations de 2, 3, 5, jusqu'à 10 centimètres cubes d'azote.

Dans l'une de ces expériences, on observa même un résultat qui nous conduisit à une dernière méthode d'opérer encore plus nette que les précédentes; il ne restait plus dans l'éprouvette aucune trace d'oxygène, et sur 100 d'air introduit, il s'était formé 21^{cc},8 d'acide carbonique, il y avait eu 2^{cc},8 d'azote disparus; en réfléchissant à cette expérience, je compris que ce n'était sans doute pas la combustion produite par l'oxygène atmosphérique qui favorisait le dégagement de l'hydrogène et la formation de l'ammoniaque, mais qu'il fallait obtenir une décomposition plus complète pendant laquelle l'acide carbonique prenait naissance aux dépens des éléments de la matière elle-même, par suite d'une combustion *interne*, pour prendre une expression heureuse qui appartient, je crois, à M. Berthelot.

Je pensai, en outre, en voyant que les expériences les mieux réussies étaient celles dans lesquelles l'oxygène avait complètement disparu, que peut-être cet oxygène était non-seulement inutile mais encore nuisible à la réalisation du phénomène dont je poursuivais l'étude; si, en effet, l'hydrogène, au moment où il se dégage d'une matière organique, a une tendance assez forte à contracter une nouvelle union pour se combiner à l'azote, il ne paraît guère douteux qu'il ne puisse également et même bien plus facilement s'unir à l'oxygène pour donner de l'eau.

Pour soumettre cette hypothèse à une vérification expérimentale, j'abandonnai provisoirement les observations faites à froid, et je cherchai à produire directement une matière azotée en faisant passer un courant d'azote pur dans un mélange de glucose

(1) *Annales des sciences naturelles. Botanique.*

et d'alcali, l'un et l'autre exempts d'azote, et légèrement chauffés de façon à déterminer la réaction. L'opération réussit de la façon la plus complète : en évaporant la matière noire ainsi obtenue, et en y cherchant l'azote, on l'y trouva toujours en proportions notables : on a trouvé que pour 10 grammes de glucose employé on a obtenu 0,071 d'azote fixé, ou pour un kilogramme, 7 gr. 1; dans une autre expérience, pour un kilogramme, 7 gr. 0; dans une autre expérience encore faite avec le glucose, la soude et l'azote pur, on a trouvé pour un kilogramme de glucose, 6 gr. 5 d'azote combiné; mais quand on fit passer de l'air atmosphérique au lieu d'azote, le gain en azote tomba par kilogramme à 1 gr. 5.

L'expérience venait donc vérifier de la façon la plus complète l'hypothèse émise précédemment; on avait formé avec l'azote atmosphérique une véritable matière organique azotée, donnant en se décomposant sous l'influence du feu une odeur forte de corne brûlée, et sa formation était beaucoup plus facile à l'aide de l'azote pur qu'avec l'azote mêlé d'oxygène atmosphérique.

Il me restait encore un point à démontrer; c'était que la réaction se continuait, bien qu'à un moindre degré, à la température ordinaire, et je repris mes observations sur le mercure, mais en introduisant cette fois dans les cloches de l'azote pur; celui-ci a été préparé sur le mercure en faisant passer de l'air sur du cuivre chauffé au rouge. On s'est toujours assuré de la pureté du gaz employé et on ne l'a mis en observation que vingt-quatre heures après sa préparation, pour qu'il fût bien revenu à la température du laboratoire; on s'est assuré au reste, par une expérience dans laquelle on introduisait dans l'azote de l'eau pure, qu'on opérait régulièrement : l'azote introduit, ramené à 0° et à 760^{mm}, occupait un volume de 89^{cc},8; on a recueilli une quantité de gaz qui, ramenée à 0° et à 760^{mm}, occupait un volume de 89^{cc},7 : il y avait une différence de 0°^c,1.

Presque tous les essais réussirent. Sur vingt et une expériences, deux donnèrent des résultats négatifs, et on trouva qu'il s'était dégagé 0,6 et 0,9 d'azote, les dix-neuf autres donnèrent des absorptions variant de 0°^c,5 à 5°^c,9; cette diminution considérable a été obtenue avec un mélange de glucose et de soude; la sciure de bois mêlée de chaux a absorbé 1,0 et 1,7 d'azote.

Il résulte donc de tous ces essais :

1° Que l'azote atmosphérique est susceptible, à froid ou à une température qui ne dépasse pas celle qui peut se manifester dans

le sol, de se fixer sur les matières carbonées analogues à celles qui se produisent dans le sol par la décomposition des végétaux.

2° Que la présence de l'oxygène est nuisible à la production du phénomène, qui est beaucoup plus sensible dans l'azote pur que dans l'air.

Ces faits me paraissent avoir pour l'explication des pratiques agricoles une grande importance ; M. P. Thenard a très-bien reconnu depuis longtemps qu'il existe dans le sol deux atmosphères différentes, l'une réductrice, l'autre oxydante ; ce serait dans cette atmosphère réductrice que se produirait la fixation de l'azote, favorisée par la masse de matière carbonée que le cultivateur y accumule ; le rôle de la matière carbonée contenue dans le fumier, dans les engrais verts, souvent enfouis avec tant d'avantage, me paraît double. Non-seulement ces matières, en se décomposant, donnent l'hydrogène nécessaire à la fixation de l'azote, mais encore, en s'emparant de l'oxygène confiné dans le sol, elles favorisent la formation de cette atmosphère pauvre en oxygène dans laquelle a lieu la fixation de l'azote et la formation des matières noires étudiées par M. Thenard.

Plus tard la terre est entr'ouverte par le soc de la charrue ; la fixation de l'azote atmosphérique cesse alors, mais les matières noires, en se brûlant, donnent des produits solubles directement assimilables.

Observations sur l'ouvrage de M. Gaudin, intitulé : *Architecture du monde des atomes*; par M. WEST.

L'auteur de l'ouvrage mentionne (pages 155 et 201) qu'à l'aide de simples vues théoriques sur la constitution des vapeurs, il a examiné certaines compositions chimiques alors généralement admises : d'une part la composition de l'acide benzoïque, d'une autre part celle de la silice ; il les a signalées comme inexactes, et un grand nombre d'années après, les observateurs les mieux accrédités ont reconnu et ont fait admettre le bien fondé des prévisions de l'auteur.

Dans l'histoire de la science, de pareils faits sont rares, et ils donnent à la parole de leur auteur une incontestable autorité.

L'auteur, aux pages 47, 67, de 161 à 165 de l'ouvrage, motive certaines prévisions concernant les angles des cristaux, de la glace, de la silice, de l'épidote et du feldspath orthose ; dans huit cas il

précise ses prévisions par des nombres, puis à l'aide des résultats obtenus par les observateurs, il contrôle ses nombres. Ses prévisions, basées sur un ordre de vues théoriques différent de celui de ses anciennes prévisions, se trouvent également vérifiées, ce qui ajoute à la parole de l'auteur une nouvelle autorité.

L'auteur, à la page 58 de l'ouvrage, fait la distinction entre l'arrangement des atomes (ou corps simples) en molécules, et l'arrangement des molécules en cristaux. Cette lumineuse distinction, qui pour nous est nouvelle, nous a servi de point de départ pour examiner si les prévisions de l'auteur en cristallographie sont fondées sur l'arrangement des corps simples en molécules ou bien l'arrangement des molécules en cristaux. Tout le monde, en se reportant aux pages précitées de l'ouvrage, peut se convaincre que les remarquables prévisions de l'auteur sont exclusivement fondées sur l'arrangement des molécules en cristaux, et que la forme des molécules, conséquence de l'arrangement des atomes, n'y est pour rien.

Ainsi les vues de l'auteur sur l'arrangement des corps simples ne reçoivent des faits cités par l'auteur aucune confirmation. Ces vues donnent lieu en outre aux considérations suivantes :

L'auteur dit, page 18 : « Dans chaque molécule, la distance des centres des atomes est constante. »

Comme le mot atome dans le langage de l'auteur veut dire corps simple, la proposition de l'équidistance des centres des atomes suppose que tous les corps simples occupent le même espace. Or on sait par la comparaison des densités (et les premières observations de ce genre, de M. Dumas, ont été publiées en 1821); on sait, dis-je, que les espaces qui correspondent aux corps simples changent avec le corps, et même on a reconnu ultérieurement que pour le même corps l'espace est différent, suivant son rôle chimique. L'hypothèse de l'équidistance des centres des atomes est donc en opposition avec les irrécusables données de l'expérience.

D'autres considérations, moins péremptoires que la précédente il est vrai, sont cependant de quelque poids contre les assertions de l'auteur relativement à l'arrangement des corps simples en molécules.

L'auteur dit à la page 15 : « La raison des combinaisons repose avant tout sur la tendance des atomes à se constituer en état d'équilibre pour pouvoir résister aux poussées formidables du fluide étheré. »

Nous croyons nous rendre l'interprète de la pensée de l'auteur, telle qu'elle résulte de l'ensemble de son ouvrage, en recommandant au lecteur de substituer à la locution état d'équilibre la locution « état de symétrie. » Pour que des atomes puissent résister aux poussées de l'éther, nous n'admettons pas que la symétrie de leur disposition soit aucunement nécessaire, il suffit que la force de résistance des corps simples, force qui est l'affinité, soit supérieure à toute force perturbatrice, et on conçoit que sans disposition symétrique une condition pareille puisse être remplie.

L'auteur écrit à la page 35 : « Dans toute combinaison, les atomes des corps composants se mettent en commun pour s'équilibrer à nouveau et former un polyèdre géométrique symétrique. »

On sait par expérience qu'un composant, même compliqué (par exemple l'acide butyrique, ou bien l'alcool amylique), est susceptible d'être successivement engagé dans une combinaison et dégagé de cette combinaison, puis d'être engagé dans une seconde combinaison puis dégagé de nouveau, et qu'à la suite de ces transmigrations, il se retrouve le même avec toutes ses propriétés ; si les nombreux éléments de ce composant se disjoignent dans ses diverses combinaisons et se mettaient en commun avec les éléments d'un autre composant pour s'équilibrer à nouveau dans des polyèdres symétriques, il serait sans vraisemblance que ces éléments se retrouvassent quand le composant se dégage de sa combinaison. Le plus simple à imaginer, c'est qu'il ne s'opère dans un composant ni disjonction, ni nouvelle mise en commun avec d'autres éléments, ni symétrie formée ; ces désorganisations et réorganisations paraissent une supposition toute gratuite.

En résumé :

L'auteur est entré successivement dans trois voies de vues théoriques, savoir : la constitution des vapeurs, l'arrangement des molécules en cristaux, enfin l'arrangement des corps simples en molécules. Dans les deux premières voies, l'expérience a fourni la pleine confirmation des remarquables aperçus de l'auteur ; dans la troisième voie, l'expérience n'a pas confirmé sa conception, elle l'infirme ; cette conception exigeait en outre l'abandon des plus simples et des plus naturelles explications des phénomènes.

Si l'auteur poursuit simplement ses études sur l'arrangement des molécules en cristaux, il sera vraisemblablement appelé à

achever l'œuvre dans laquelle il vient de faire ses preuves, l'œuvre commencée par Haüy, l'œuvre de l'interprétation de la cristallographie.

**Recherches sur les huiles minérales de Buxière-la-Grue
et de Cordesse; par Jules JOFFRE.**

Ces recherches ont été entreprises dans le but de bien préciser les différences qui existent entre les huiles minérales extraites des schistes bitumineux et les pétroles d'Amérique.

Ces deux produits étant employés aux mêmes usages, principalement à l'éclairage, j'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à savoir si, au point de vue chimique, ces deux substances pouvaient être rapprochées, ou si, au contraire, elles présentaient des différences notables.

J'ai agi sur des huiles minérales telles qu'on les livre au commerce, c'est-à-dire ayant déjà été rectifiées dans les usines.

Au premier abord, l'analogie avec les pétroles américains paraît très-grande : la couleur, la fluidité, la densité, les points d'ébullition, tous les caractères physiques, en un mot, paraissent des plus rapprochés. Mais si l'on fait agir certains réactifs, on aperçoit de suite des différences très-sensibles.

On sait que les pétroles d'Amérique, étant formés d'hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} , sont inattaquables par l'acide sulfurique fumant; que de plus l'acide nitrique monohydraté ne forme pas avec eux de produits nitrés.

Si, au contraire, on traite les huiles minérales par le premier de ces réactifs, on voit qu'environ la moitié se trouve absorbée. Si on les traite par le second, la moitié environ est attaquée avec formation de produits nitrés.

Les huiles minérales exprimées sont donc formées par un mélange de plusieurs corps, dont les uns résistent à ces réactifs et les autres au contraire sont attaqués.

J'ai étudié l'une et l'autre portion. Auparavant j'avais complété la purification des huiles par des rectifications sur le sodium et je les avais divisées par des distillations fractionnées en plusieurs parties, suivant les points d'ébullition.

La portion inattaquée par l'acide sulfurique fumant présente toutes les réactions des hydrocarbures saturés ou forméniques, C^nH^{2n+2} .

Elle résiste à l'action des réactifs les plus énergiques.

L'acide azotique fumant ne l'attaque pas à froid. Le mélange d'acide azotique et sulfurique ne l'attaque pas non plus à froid. A l'ébullition seulement le carbure est attaqué avec formation de produits acides, qui restent dissous dans l'excès d'huile.

L'acide sulfurique monohydraté est sans action aucune.

Les points d'ébullition et les densités correspondent avec ceux des hydrocarbures saturés.

Enfin, l'analyse élémentaire donne des résultats qui conduisent à la formule générale C^nH^{2n+2} .

Cette partie des huiles minérales est donc formée par des hydrocarbures saturés ou forméniques. Ils me paraissent identiques à ceux que MM. Pelouze et Cahours ont extraits des pétroles d'Amérique, et sont tout au moins dans un état isomérique des plus rapprochés.

Suivant que l'on agit sur des parties d'huiles minérales à points d'ébullition plus ou moins élevés, on obtient chacun des hydrocarbures de la série saturée depuis l'hydrure d'octyle C^8H^{18} , jusqu'à l'hydrure de myristyle $C^{14}H^{30}$. Et même dans les portions qui distillent à la fin, on trouve l'hydrure de pentadécyle $C^{15}H^{32}$, l'hydrure d'hexadécyle $C^{16}H^{34}$, et l'hydrure d'heptadécyle $C^{17}H^{36}$.

La proportion des hydrocarbures saturés est sensiblement de 50 %. Les parties les plus volatiles en contiennent un peu plus que celles qui le sont moins.

L'étude de la portion attaquée présente plus de difficulté, et ce n'est qu'en opérant sur l'ensemble de l'huile minérale que l'on peut étudier les réactions qui se produisent. Mes recherches ont plus spécialement porté sur la portion bouillant vers 160°.

La formation des produits nitrés s'effectue avec violence et avec un grand dégagement de vapeurs rutilantes.

Le produit nitré, pour la portion bouillant vers 160°, a une densité de 1,095. Il distille sans altération. Traité par la potasse, il se transforme en un composé qui se dissout entièrement dans l'eau.

Pour la portion bouillant vers 200°, la densité est de 1,115. La distillation a lieu également sans altération.

Le brome attaque énergiquement cette partie des huiles et forme des produits bromés ayant un point d'ébullition élevé.

L'iode est sans action sur elle.

L'analyse élémentaire de l'huile distillant vers 160° peut faire connaître la composition de ces hydrocarbures.

Elle m'a donné en effet :

Hydrogène.....	13,7
Carbone.....	86,1
	99,8

Comme la proportion d'hydrocarbures non attaqués est de 50 % et qu'ils sont là représentés par l'hydrure de décyle $C^{10}H^{22}$, si on déduit des nombres ci-dessus ceux que donne la formule $C^{10}H^{22}$, on arrive aux nombres suivants :

Hydrogène.....	12 »
Carbone.....	87,8
	99,8

qui représentent la composition élémentaire de la portion des huiles minérales attaquée par les réactifs.

Ces résultats font voir, ainsi que l'ensemble des réactions, que cette partie attaquable est formée par des hydrocarbures de la série éthylénique C^nH^{2n} , mélangés d'une certaine quantité d'hydrocarbures encore moins hydrogénés.

Le produit nitré obtenu avec la portion bouillant vers 160° ne serait donc autre que le *décylène nitré* impur.

Et celui obtenu avec la portion distillant vers 200°, le *laurylène nitré* impur.

J'ai constaté dans ces huiles l'absence de la benzine et de la naphthaline. Au premier abord, on pourrait être étonné de l'absence de ces deux corps qui se rencontrent dans un si grand nombre de produits pyrogénés. Mais en y réfléchissant on ne tarde pas à remarquer que cela tient à une circonstance toute naturelle. Le fabricant d'huiles minérales ayant intérêt à distiller les schistes à la plus basse température possible, afin d'éviter la formation de gaz et avoir ainsi un plus grand rendement en huiles, il en résulte que ses cornues n'atteignent jamais une chaleur suffisamment élevée pour qu'elles soient dans les conditions où la benzine et la naphthaline ont une tendance à se former.

Pour compléter l'étude de ces huiles minérales, j'ai déterminé leurs points d'ébullition.

L'huile de Buxière-la-Grue (Allier) m'a donné :

Perte par la chaleur à 140°.....	0,5 %
— 160°.....	5,3 »

Perte par la chaleur à 180°.....	25,2	°/o
— 200°.....	45,5	»
— 220°.....	63,3	»
— 240°.....	78,7	»

Elle a une densité de 0,815.

L'huile de Cordesse (Saône-et-Loire) m'a donné :

Perte par la chaleur à 140°.....	0,1	°/o
— 160°.....	2,0	»
— 180°.....	24,3	»
— 200°.....	71,5	»
— 220°.....	91,0	»
— 240°.....	96,0	»

Elle a une densité de 0,800.

En résumé, ce travail montre que, dans les huiles minérales, on retrouve bien les mêmes hydrocarbures que dans les pétroles d'Amérique, mais qu'ils sont mélangés en proportions notables à d'autres hydrocarbures contenant plus de carbone.

Il fait ressortir en outre un fait, tout naturel d'ailleurs, sur lequel j'ai déjà appelé l'attention dans de précédentes communications, c'est la corrélation qui existe entre la composition élémentaire du combustible minéral et celle des produits de sa distillation.

Le schiste de Buxière-la-Grue présente en effet la composition suivante, abstraction faite des cendres :

Carbone.....	70,34
Hydrogène.....	7,24
Oxigène et azote.....	20,42
	100

Comparée à la composition des houilles ordinaires, on voit de suite que l'hydrogène est en proportion prédominante.

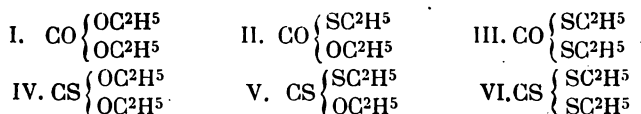
C'est également l'hydrogène qui prédomine dans les produits de la distillation, puisque les huiles minérales qui en résultent sont formées par un mélange d'hydrocarbures saturés et d'autres hydrocarbures, qui, en somme, sont compris dans les séries les plus hydrogénées.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les indices de réfraction des produits de substitution sulfurés du carbonate d'éthyle; par M. Eilhard WIEDEMANN (1).

L'auteur a déterminé les indices de réfraction des composés suivants :



Parmi ces corps, II et IV sont isomères, ainsi que III et V.

On a déterminé les indices de réfraction par la méthode ordinaire; au moyen d'un prisme, on a observé le minimum de la déviation pour chaque composé à deux températures voisines de 18°; on a choisi les raies du lithium (Li), du sodium (Na) et du thallium (Tl).

	Li.	Na.	Tl.
I.	1,3837	1,3858	1,3876.
II.	1,4479	1,4513	1,4544.
III.	1,5168	1,5237	1,5287.
IV.	1,4563	1,4601	1,4632.
V.	1,5304	1,5270	1,5431.
VI.	1,6105	1,6210	»

Voici les conclusions générales :

1° Dans tous les cas, l'indice de réfraction augmente lorsqu'un atome de soufre se substitue à la place d'un atome d'oxygène, et cela d'autant plus, qu'il y a déjà une plus grande quantité de soufre dans la combinaison ;

2° Par conséquent, les indices de réfraction des combinaisons qui renferment CS comme radical sont plus élevés que ceux des combinaisons analogues renfermant CO dans le radical ;

3° De même aussi l'indice de réfraction s'accroît lorsqu'en dehors du radical, à la place de l'oxygène, vient se substituer

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. série, t. vi, p. 453. — 1872.

d'abord un premier, et ensuite un second atome de soufre ; dans le dernier cas, l'accroissement est plus grand que dans le premier ;

4° Les corps isomères II et IV, III et V ont des indices de réfraction différents ; la combinaison dont le radical renferme du soufre est celle qui a le plus grand indice de réfraction.

Cela fait voir que la position de l'atome de soufre influence d'une manière déterminée la valeur de l'indice de réfraction. Peut-être ces données pourront-elles servir à reconnaître la constitution chimique des corps.

Action d'un couple zinc-cuivre sur les matières organiques. — Iodure d'éthyle ; par MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE (1).

Le zinc recouvert de cuivre agit sur l'iodure d'éthyle en produisant du zinc-éthyle. Cette réaction offre un moyen de préparation de ce dernier corps beaucoup plus simple que le procédé généralement employé.

Ce couple zinc-cuivre s'obtient en plongeant des lames de zinc dans une solution de sulfate de cuivre au centième, jusqu'à décoloration complète de cette solution ; on lave ensuite les lames à l'alcool et à l'éther et on les sèche en les chauffant dans un courant d'acide carbonique.

Si l'on introduit ce couple dans de l'iodure d'éthyle et qu'on chauffe au bain-marie, il se produit un vif dégagement de gaz, et l'on obtient une certaine quantité d'un corps cristallisé ressemblant à l'éthyl iodure de zinc et se dédoublant par la chaleur en zinc-éthyle et iodure de zinc. Pour évaluer la quantité de zinc-éthyle produite, ce corps fut entraîné par un courant d'acide carbonique dans de l'eau pour séparer le zinc à l'état d'oxyde. Voici le résultat de cinq essais faits avec 9^{gr},5 d'iodure d'éthyle :

	Durée de la réaction.	ZnO obtenu.	(C ^H ₃) ₂ Zn correspondant.
A	15 minutes.	1 ^{gr} ,523	2 ^{gr} ,31
B	30 »	1 ,346	2 ,04
C	45 »	1 ,208	1 ,83
D	25 »	1 ,348	2 ,04
E	26 »	1 ,728	2 ,61

(1) *Chemical News*, t. xxvii, p. 103. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 200. — 1873, n° 4.

Les essais A, D, E, faits sous la pression ordinaire, ont donné les meilleurs résultats ; les essais B et C furent faits sous une pression de 1 à 2 pouces de mercure. La quantité de zinc-éthyle qui correspond à 9^{gr},5 d'iodure est de 3^{gr},74. On obtient donc environ les deux tiers du rendement théorique. D'où résulte la perte du dernier tiers ? Il était à présumer qu'elle provenait de ce que l'éthyl iodure de zinc ne se dédouble pas nettement en iodure de zinc et zinc-éthyle. Pour vérifier ce fait, le corps cristallin produit par le couple zinc-cuivre fut chauffé peu à peu à 85° dans un courant de gaz carbonique sec. A 75°, il entra en fusion, et, à une température un peu plus élevée, il se dédoubla brusquement, en émettant en même temps un gaz combustible, et en laissant une petite quantité d'une substance noire. Les gaz paraissent être un mélange d'éthylène et d'hydrure d'éthyle. M. Frankland, qui avait observé la production des mêmes gaz dans l'action du zinc seul sur l'iodure d'éthyle sous pression, attribuait leur formation à la réaction du zinc-éthyle sur l'excès d'iodure d'éthyle. Sous la pression normale, il n'en est pas ainsi, car il ne se produit pas de dégagement de gaz lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc-éthyle.

La combinaison cristalline est-elle de l'éthyl iodure de zinc $(C^2H^5)IZn$ ou une combinaison double $(C^2H^5)^2Zn.ZnI^2$? Les auteurs penchent pour la dernière interprétation, en s'appuyant notamment sur la facilité avec laquelle ces cristaux se forment par l'union directe du zinc-éthyle et de l'iodure d'éthyle.

Sur l'influence des dissolvants inactifs sur le pouvoir rotatoire ;
par M. A.-C. OUDEMANS (1).

On ne connaît que fort peu l'influence d'un dissolvant inactif sur le pouvoir rotatoire d'un corps actif, et on admet généralement qu'elle est nulle dans la plupart des cas.

L'auteur est arrivé à un résultat contraire ; il a déterminé le pouvoir rotatoire spécifique d'un certain nombre de substances en employant des dissolvants divers et a obtenu les chiffres suivants, dont quelques-uns présentent des divergences très-notables. Dans ses déterminations, l'auteur s'est servi de l'appareil à franges de Wild :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 65. — 1873.

Substances.	Dissolvant employé.	Subst. dissoute dans 1 gr. de dissolvant.	Pouvoir rotatoire spécifique.
Saccharose.....	Eau.	0,056.	+66°,9.
»	Alcool à 50 0/0.	0,050.	+66°,4.
Essence de cubèbe légère(1)	Pure.		—40°,8.
»	Alcool absolu.	0,061.	—41°,6.
»	Benzine.	0,061.	—41°,6.
»	Chloroforme.	0,075.	—41°,7.
Cinchonine.....	Alcool.	0,006 et 0,008.	+228°.
»	Chloroforme.	0,004 et 0,005.	+212°.
Sulfate de cinchonine.... $C^{20}H^{24}Az^2O^2.SH^2O^4+2H^2O$	Eau.	0,014.	+169°.
»	Alcool.	0,023.	+191°.
»	Alcool.	0,055.	+193°.
Nitrate de cinchonine... $C^{20}H^{24}Az^2O.AzHO^3+1/2H^2O$	Eau.	0,020.	+154°.
»	Alcool.	0,022.	+172°.
Chlorhydrate de cincho- nine..... $C^{20}H^{24}Az^2O.HCl+2H^2O$	Eau.	0,016.	+162°.
»	Eau.	0,026.	+158°.
»	Eau.	0,031.	+156°.
»	Alcool à 93 0/0.	0,054.	+175°.
Brucine (séchée à 100°)..	Alcool.	0,054.	—85°.
»	Chloroforme.	0,019.	—127°.
»	Chloroforme.	0,049.	—119°.
Acide podocarpique (2).. $C^{17}H^{22}O^2$	Alcool.	0,040.	+136°.
»	Alcool à 93 0/0.	0,090.	+136°.
»	Éther.	0,040.	+130°.
»	Éther.	0,070.	+130°.
Podocarpate de sodium.. $C^{17}H^{21}NaO^2+8H^2O$	Eau.	0,046.	+82°.
»	Eau.	0,064.	+79°.
»	Eau.	0,138.	+73°.
»	Alcool.	0,090.	+86°.
Phloridzine.....	Alcool.	0,046.	—52°.
»	Alcool méthylique	0,039.	—52°.

La cinchonine en solution alcoolique possède, comme on voit,

(1) L'essence employée bouillait à 221° et possédait une densité de 0,856°.

(2) Acide cristallisable extrait par l'auteur de vieux échantillons de résine de *Podocarpus cupressina*.

un pouvoir rotatoire de 228° , et en solution chloroformique un pouvoir de 212° ; on aurait pu s'attendre à trouver des valeurs intermédiaires en employant un mélange des deux dissolvants.

Mais les choses se passent tout autrement : on peut mélanger l'alcool avec son poids de chloroforme sans changer sensiblement le pouvoir rotatoire ; au contraire, lorsqu'on ajoute de petites quantités d'alcool à du chloroforme, le pouvoir rotatoire augmente très-vite et arrive à un maximum correspondant à 10 % d'alcool, ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous.

Composition des dissolvants.		Pouvoir rotatoire spécifique.
100,00 CHCl_3	+ 0,00 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	+ 212°
99,66 "	+ 0,34 "	+ $216^\circ,3$.
98,74 "	+ 1,26 "	+ $226^\circ,4$.
94,48 "	+ 5,52 "	+ $236^\circ,4$.
86,95 "	+ 13,05 "	+ $237^\circ,0$.
82,26 "	+ 17,74 "	+ $234^\circ,7$.
65,00 "	+ 35,00 "	+ $229^\circ,5$.
44,29 "	+ 55,71 "	+ $226^\circ,6$.
27,54 "	+ 72,46 "	+ $226^\circ,6$.
17,02 "	+ 82,98 "	+ $227^\circ,8$.
0,00 "	+ 100,00 "	+ $228^\circ,0$.

La solubilité de la cinchonine dans des mélanges d'alcool et de chloroforme suit une marche analogue, seulement le maximum de solubilité correspond à environ 20 % d'alcool et 80 % de chloroforme ; l'auteur donne le tableau suivant des solubilités :

Composition des dissolvants.		Cinchonine dissoute dans 100 p. de dissolvant.
100,0 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	+ 0,0 CHCl_3	0,77.
90,9 "	+ 9,1 "	0,94.
77,6 "	+ 22,4 "	1,27.
64,9 "	+ 35,1 "	1,83.
47,7 "	+ 52,3 "	3,30.
34,9 "	+ 54,1 "	4,84.
27,4 "	+ 72,6 "	5,87.
22,8 "	+ 77,2 "	5,88.
18,2 "	+ 81,8 "	5,81.
7,8 "	+ 92,2 "	4,14.
1,9 "	+ 98,1 "	1,30.
0,0 "	+ 100,0 "	0,28.

D'après les résultats de l'auteur, le pouvoir rotatoire *moléculaire* ou *spécifique* n'aurait plus une signification précise, et perdrait beaucoup de son importance.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur un nouveau mode d'essai des minerais de plomb;
par M. Ant. MASCAZZINI (1).

Le procédé de l'auteur consiste à oxyder le minerai et à le transformer en sulfate avant d'opérer la réduction; l'agent qui remplit le mieux le but est le sulfate d'ammoniaque.

On mélange le minerai avec une à deux fois son poids de sulfate d'ammoniaque, selon sa richesse présumée, et l'on chauffe le mélange dans un petit creuset de porcelaine, couvert pour empêcher les projections. On reprend la masse refroidie par de l'eau bouillante acidulée d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. On dissout ainsi les sulfates et oxydes de fer, de cuivre, etc., tandis que le plomb et l'argent restent insolubles. On lave par décantation la portion insoluble, en filtrant les eaux de lavage. Cette opération terminée, on incinère le filtre et l'on dessèche le précipité. On le mélange ensuite avec du zinc en poudre et de l'acide chlorhydrique, de manière à réduire le sulfate de plomb et le chlorure d'argent. Le précipité, lavé à l'eau bouillie ou aiguisée d'acide sulfurique, est ensuite comprimé en une masse compacte qu'on chauffe, après dessiccation, avec une fois et demie à deux fois son poids de fondant, on recouvre le tout de chlorure de sodium sec et l'on chauffe peu à peu au rouge. Quand le tout est en fusion tranquille, on donne un coup de feu. Le meilleur flux à employer est un mélange de 13 p. de carbonate de potasse, 10 p. de carbonate de soude, 5 p. de borax fondu et 5 p. de fécule.

Cette méthode se prête à l'essai, pour plomb ou pour argent, de la céruse, du minium, etc., des minerais riches en or ou en argent, ainsi que de l'antimoine, de l'étain, du cuivre. Si, pour l'essai des minerais d'or ou d'argent, le plomb faisait défaut, on pourrait ajouter de l'oxyde de plomb à l'essai.

Emploi de la lumière monochromatique pour apprécier les changements de couleur de la teinture de tournesol dans les essais alcalimétriques; par M. L. d'HENRY (2).

On sait qu'il est à peu près impossible de faire un essai alcali-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCVII, p. 46. — 1873.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 222.

métrique le soir à la lumière ordinaire d'une lampe. Cependant en employant la lumière monochromatique produite par la flamme du sodium un essai de ce genre devient plus facile la nuit que le jour. Il suffit pour cela d'éclairer l'essai par un bec Bunsen, à flamme non lumineuse dans laquelle on fait plonger un fil de platine à boucle humecté de sel marin pilé et d'eau. Avec la lumière jaune intense ainsi obtenue, la teinture *rouge* de tournesol paraît *incolor*, tandis que la teinture *bleue* semble *noire et opaque*. Non-seulement cette méthode est applicable aux liqueurs incolores et aux jus sucrés peu colorés, elle peut s'appliquer aussi à la détermination alcalimétrique des sirops à 25° B. qui sont quelquefois très-colorés, détermination très-difficile le jour.

Dosage volumétrique des potasses ; par M. F. HAMEL (1).

On dissout l'échantillon dans deux fois son poids d'eau. On prend le titre alcalimétrique de la solution, puis on en neutralise un certain volume avec de l'acide acétique et l'on évapore jusqu'à siccité. Le résidu est épuisé par l'acool froid à 37 centièmes. On ajoute alors goutte à goutte à la liqueur une solution alcoolique titrée de perchlorate de sodium (0^{gr},884 de perchlorate sec correspondent à 1 gramme de carbonate de potassium). On s'arrête lorsqu'il n'y a plus précipitation. Les résultats sont vraisemblablement approximatifs.

Dosage de l'iode en présence du chlore et du brome ;

par M. H. HUBNER (2).

La méthode est basée sur l'insolubilité presque complète de l'iodure thalleux dans l'eau et dans des solutions de nitre, tandis que le chlorure et le bromure y sont assez solubles.

L'iode, le chlore ou le brome doivent être à l'état de sels alcalins et en solution neutre et étendue. On ajoute goutte à goutte une solution de nitrate thalleux jusqu'à ce que le précipité qui se forme soit entièrement *blanc* ; alors on additionne le liquide d'un peu d'eau pour redissoudre le précipité blanc, on laisse reposer pendant huit à douze heures, on recueille le précipité jaune d'iodure thalleux sur un filtre taré, on le lave avec le moins d'eau possible, on le sèche et on le pèse.

L'eau de lavage contient la totalité du chlore, qu'on dose à l'état

(1) *Chemical News*, t. xxvi, p. 27.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. xi, p. 397. — 1872.

de chlorure d'argent. Le dosage de l'iode en présence du brome se fait de la même manière. Dans les deux cas, il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès de nitrate thalleux et l'addition d'une trop grande quantité d'eau.

On peut également utiliser la différence de solubilité de l'iodure et du bromure de plomb pour doser l'iode à côté du brome au moyen du nitrate de plomb. Ce procédé est beaucoup moins certain et ne peut d'ailleurs pas être employé pour la séparation du chlore et de l'iode, l'iodure de plomb étant trop soluble en présence du chlorure.

Détermination de l'alcool dans le chloroforme ;
par **M. A.-C. OUDEMANS** (1).

Comme la solubilité de la cinchonine dans le chloroforme renfermant de faibles proportions d'alcool est beaucoup plus considérable que dans le chloroforme pur, la détermination de la solubilité de cette base dans un chloroforme commercial peut servir pour doser l'alcool qu'il contient. Pour cela on laisse en contact pendant une heure 10 à 15^{gr} du chloroforme en question avec un excès de cinchonine pure (précipitée par l'ammoniaque de la solution d'un sel cinchonique dans l'alcool faible), en plaçant le petit ballon dans de l'eau à 17° et en agitant de temps en temps. Après ce temps, on filtre rapidement et l'on mesure 5^{cc} de la solution qu'on évapore dans une petite capsule tarée.

Le tableau suivant indique le résidu correspondant à chaque proportion d'alcool :

Alcool en poids.	Résidu pour 5 ^{cc} mesurés à 17°.	Différence.	Cinchonine dissoute à 17° dans 100 p. de dissolvant.	Différence.
0 % C ² H ⁶ O.	21 milligr.		0,28 p. C.	
1 " "	67 " "	46	0,90 " "	62
2 " "	111 " "	44	1,46 " "	56
3 " "	152 " "	41	1,99 " "	53
4 " "	190 " "	38	2,49 " "	50
5 " "	226 " "	36	2,96 " "	47
6 " "	260 " "	34	3,39 " "	43
7 " "	290 " "	30	3,79 " "	40
8 " "	318 " "	28	4,15 " "	36
9 " "	343 " "	25	4,48 " "	33
10 " "	366 " "	23	4,76 " "	28

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 78. — 1873.

Dans la détermination de ces chiffres, on a tenu compte de la contraction qui a eu lieu lors du mélange de l'alcool avec le chloroforme.

Sur le dosage de l'acide urique; par M. R. MALY (1).

M. E. Salkowski a montré que l'acide chlorhydrique ne sépare pas la totalité de l'acide urique de l'urine, mais qu'on peut précipiter par l'azotate d'argent la partie dissoute, après avoir sursaturé par l'ammoniaque (2). L'auteur a vérifié ces faits et les a trouvés exacts.

Le précipité que donne l'azotate d'argent dans la solution ammoniacale ne peut être de l'urate d'argent, car ce sel est soluble dans l'ammoniaque. Mais vient-on à ajouter à une solution étendue et ammoniacale d'acide urique et de nitrate d'argent un autre sel : nitrate de potassium ou sodium, chlorure de sodium, d'ammonium, sulfate de sodium, de magnésium, de calcium, etc., il se forme un précipité floconneux, grisâtre, qui contient la presque totalité de l'acide urique. Ce précipité a le même aspect dans tous les cas; il est peu stable et se décompose par des lavages prolongés. D'après les analyses de l'auteur, ces précipités ne sont autres que des urates doubles, très-riches en argent. Le précipité produit par le sulfate de calcium forme, après dessiccation des morceaux brillants et bronzés, renfermant 36,3 % Ag et 4,4 % Ca et de petites quantités d'ammoniaque; la formule :

$(C^5H^2Az^4O^3)^2Ag^2Ca$ exige 36,7 % Ag et 6,7 % Ca.

Le précipité que donne le nitrate de potassium contient 46,27 % Ag, 3,4 % K et un peu d'ammoniaque; la formule :

$(C^5H^2Az^4O^3)^2Ag^3K$ exige 46,7 % Ag et 5,6 % K.

Le chlorure d'ammonium produit un précipité analogue. Lorsqu'on précipite une solution d'urate d'ammonium par une solution ammoniacale de magnésium, qu'on filtre pour séparer l'urate de magnésium, et qu'on ajoute du nitrate d'argent ammoniacal, on obtient un précipité renfermant 34 % Ag, 2,84 % Mg, et 1,59 % AzH^4 .

Recherche du sulfure de carbone dans l'essence de moutarde
par M. E. LUCK (3).

L'auteur chauffe au bain-marie 0,5 à 1^{cc} de l'essence à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 315.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1870, t. XVII, p. 176.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 410. — 1872.

essayer, dans un petit vase muni d'un tube distillatoire qui plonge dans un petit récipient contenant quelques gouttes d'eau.

Si l'essence renferme au delà de 5 % de sulfure de carbone, on aperçoit dans le récipient de petites gouttelettes dont on peut reconnaître facilement la nature au moyen de la potasse alcoolique. Dans le cas contraire, on lave le tube abducteur avec un peu de potasse alcoolique, on sature le liquide après quelque temps avec de l'acide acétique et l'on ajoute du sulfate cuivrique. Si l'essence renferme seulement de petites quantités de sulfure de carbone, on obtient un précipité *jaune* de xanthate de cuivre ; si l'essence au contraire est pure, il se forme un faible précipité *blanc* (probablement de cyanure de cuivre).

Sur la recherche de la digitaline et de l'atropine ;

par M. H. BRUNNER (1).

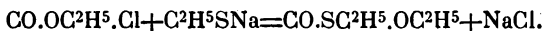
La digitaline, qui est un glucoside, peut être reconnue par la réaction de Pettenkofer (coloration produite par l'acide sulfurique avec un mélange de bile et de sucre). Les moindres traces de ce principe, dissoutes dans l'eau, donnent une belle coloration rouge par l'addition d'un peu de bile desséchée et d'acide sulfurique concentré. La réaction est encore très-nette avec une décoction de 0^{gr}, 3 de digitale dans 180^{gr} d'eau. Tous les glucosides donnent à la vérité cette réaction, mais ce fait est sans inconvénient pour les recherches médico-légales, si on rapproche cette réaction de l'action physiologique observée. La recherche de la picrotoxine donne lieu à une remarque analogue, puisque le seul caractère qui permette de reconnaître ce corps est la réduction de la liqueur de Fehling.

La réaction sur laquelle on se fonde pour caractériser l'atropine est l'odeur balsamique qui se manifeste lorsqu'on l'ajoute à un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (Pfeiffer et Herbst). Cette réaction se fait le mieux en projetant un peu d'atropine sur des cristaux d'acide chromique et chauffant jusqu'à ce que l'acide chromique commence à se réduire.

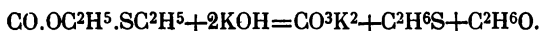
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 96. — 1873, n° 3.

Sur les éthers sulfocarboniques; par M. F. SALOMON (1).

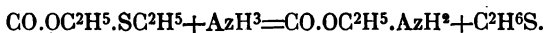
I. — *Carbonyle-oxysulfodiéthyle* $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{SC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{Bmatrix}$ — On ajoute de l'éther chloroxycarbonique à du mercaptide de sodium produit en présence d'éther ordinaire; la réaction est vive et on est obligé de refroidir; lorsque l'addition d'éther chloroxycarbonique ne produit plus d'action, on étend la masse de deux fois son volume d'eau pour dissoudre le sel marin: l'éther formé surnage; on le purifie par distillation fractionnée. Il bout à 156° . Le carbonyle-oxysulfodiéthyle est un liquide incolore très-réfringent, d'une odeur particulière, rappelant les fruits pourris et d'une saveur aromatique. Il est insoluble dans l'eau; facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à $18^\circ = 1,0285$. La réaction qui lui donne naissance s'exprime par l'équation :



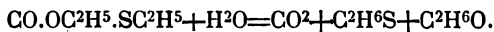
La potasse alcoolique le décompose selon l'équation :



L'ammoniaque le décompose en uréthane et mercaptan :



L'eau à 160° produit la décomposition suivante :



Le xanthate d'éthyle traité par la potasse alcoolique fournit le composé $\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{SK}$, et non le sel $\text{CS}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{OK}$ qui devrait se former. Le même produit se forme par l'action de l'oxysulfure de carbone (2). Lorsqu'on fait agir le bromure d'éthyle sur ce composé potassique, on obtient le corps $\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{SC}^2\text{H}^5$, identique avec celui décrit plus haut.

II. — *Carbosulfure de dioxydiéthyle*. $\text{CS}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{OC}^2\text{H}^5$. M. Debus a fait connaître ce composé; l'auteur s'est assuré qu'il se produit aussi par l'action du sulfochlorure de carbone sur la potasse alcoolique. Sa densité à $19^\circ = 1,031$; ($1,032$ à 1° Debus). Il a bien les caractères indiqués par M. Debus.

L'auteur a reconnu que l'ammoniaque alcoolique le décompose

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. vi, p. 433. — 1872.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xviii, p. 228.

en sulfocyanure d'ammonium et en alcool. Il se produit en même temps une petite quantité d'hyposulfite d'ammonium.

III. — *Carbonyle-disulfodiéthyle*. $\text{CO}(\text{SC}^2\text{H}^5)_2$. MM. Schmitt et Glutz (1) ont fait connaître ce composé. L'auteur l'obtient en faisant agir l'oxychlorure de carbone sur du mercaptide de sodium.

IV. — *Sulfocarbonyle-oxysulfodiéthyle*. $\text{CS}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{SC}^2\text{H}^5$. On prépare rapidement cet éther, décrit par Zeise, en faisant réagir du bromure d'éthyle sur du sulfocarbonate de potassium. Densité à $19^\circ = 1,085$.

On sait que l'ammoniaque alcoolique le décompose en sulfocarbamide et en mercaptan. L'action est différente lorsqu'on le traite en vase clos à $120-140^\circ$ par l'ammoniaque aqueuse ; il se produit du sulfocyanure d'ammonium, de l'alcool et du mercaptan :

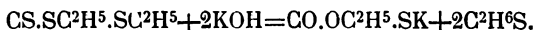


En même temps, il se forme un peu d'hyposulfite d'ammonium.

La potasse le décompose en $\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{SK}$ et en mercaptan.

V. — *Sulfocarbonyledisulfodiéthyle*. $\text{CS}.\text{SC}^2\text{H}^5.\text{SC}^2\text{H}^5$. M. Husemann (2) affirme que l'iodure d'éthyle exige à la température ordinaire quatre à six jours pour exercer son action sur le trisulfocarbonate de potassium ; l'auteur a remplacé dans la préparation de ce corps l'iodure par le bromure : au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe et l'on est obligé de refroidir. Après vingt minutes, la réaction est terminée.

La potasse alcoolique décompose cet éther ainsi qu'il suit :



On trouvera à la fin du mémoire de l'auteur des tableaux indiquant les réactions et les propriétés des corps qui viennent d'être décrits. Leur réaction avec la potasse conduit aux caractères généraux suivants :

Les éthers qui renferment du carbonyle fournissent de l'acide carbonique et une quantité de mercaptan correspondant à la quantité de soufre qu'ils renferment, tandis que les éthers renfermant le radical CS fournissent le sel $\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5.\text{SK}$ et autant de molécules de mercaptan qu'il y a d'atomes de soufre moins un dans la molécule de l'éther.

L'action de l'ammoniaque conduit à une loi analogue : le soufre

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 47.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 619.

du radical passe dans la nouvelle combinaison, tandis que le soufre combiné à l'éthyle s'élimine à l'état de mercaptan.

	Densité à 19°.	Points d'ébulli- tion.	Différences.		
1° CO.OC ² H ⁵ .OC ² H ⁵ ...	0,975	125°	31°	} 40°	} 39°
2° CO.OC ² H ⁵ .SC ² H ⁵ ...	1,0285	156°	5°		
3° CS.OC ² H ⁵ .OC ² H ⁵ ...	1,032	161°	4°		
4° CO.SC ² H ² .SC ² H ⁵ ...	1,085	196°	40°		
5° CS.OC ² H ⁵ .SC ² H ⁵ ...	1,085	200°			
6° CS.SC ² H ⁵ .SC ² H ⁵ ...	1,152	240°			

Les faits suivants ressortent de ce tableau : 1° l'introduction d'un atome de soufre détermine une augmentation de 40° pour les éthers renfermant le même radical.

2° Le carbonyle-dioxydiéthyle et le carbonyle-oxysulfodiéthyle font exception à cette règle ; leurs points d'ébullition diffèrent de 31° : ce qui provient peut-être d'une condensation déterminée par l'introduction du soufre.

3° Le point d'ébullition s'élève de 4 à 5° par l'introduction du soufre dans le radical.

Les densités paraissent également présenter quelques relations ; celles des numéros 4 et 5 prouvent que les éthers isomériques ont la même densité. Ce fait reste à démontrer pour les numéros 2 et 3 ; la difficulté d'obtenir CS.OC²H⁵.OC²H⁵ à l'état de pureté en a empêché jusqu'à présent la vérification.

Sur l'acide tannique ; par M. J. LOWE (1).

L'auteur a fait un grand nombre d'analyses de tannin purifié avec beaucoup de soin : I par dialyse ; II par traitements successifs par l'éther anhydre et analyse de la partie dissoute et du résidu ; III par dissolutions répétées dans de l'eau salée (volumes égaux d'une solution saturée de sel et d'eau), précipitations par addition d'un excès de chlorure de sodium et dissolution du précipité dans l'éther acétique. Il a séché les substances à 120° ; toutes ses analyses concordent parfaitement.

	I. Moyenne de 11 analyses.	II. Moyenne de 15 analyses.	III. Moyenne de 3 analyses.
C	51,537	51,629	51,600.
H	3,737	3,667	3,661.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 365. — 1872.

Ces chiffres conduisent sensiblement à la formule $C^{14}H^{12}O^9$ qui n'est pas acceptable ; mais à 120° le tannin retient encore de l'eau, qui ne se dégage qu'à $140-145^\circ$; à cette température, la substance se fonce légèrement, mais conserve tous ses autres caractères. L'auteur donne les chiffres suivants (moyenne de huit analyses concordantes) pour le tannin séché à $140-145^\circ$:

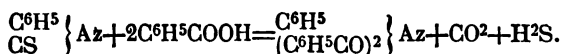
	Théorie pour $C^{14}H^{10}O^9$.	
C	52,099	52,174.
H	3,290	3,106.

Ces résultats confirment les recherches de M. Schiff, d'après lesquelles le tannin est un simple anhydride de l'acide gallique $C^7H^6O^5$; l'auteur a du reste constaté qu'il ne se forme pas de glucose lorsqu'on transforme le tannin pur en acide gallique par l'acide sulfurique étendu et que l'air n'intervient pas non plus dans cette transformation.

D'après l'auteur, le sulfate de cadmium, exempt de zinc, n'est pas précipité par le tannin. Le tannin chauffé à 100° avec l'acide sulfurique concentré dégage de l'acide sulfureux et fournit un produit brun amorphe, qui n'a pas de rapport avec l'acide rufigallique. Lorsqu'on triture dans un mortier poids égaux de tannin et d'acide sulfurique, le mélange brunit, s'épaissit et finit par devenir solide.

Action de l'acide benzoïque sur l'essence de moutarde phénylique ; par M. S.-M. LOSANITCH (1).

De même que l'acide acétique fournit de la phényldiacétamide par son action sur l'essence de moutarde phénylique (Hofmann), l'acide benzoïque donne de la phényldibenzamide, d'après l'équation :



On chauffe pendant trois heures vers 150° et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool. La phényldibenzamide fond à 155° .

Sur un nouvel hydrocarbure dérivé de la diphenylèneacétone ; par M. R. FITTIG (2).

Lorsqu'on distille la diphenylèneacétone $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$ avec de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 176. — 1873, n° 4.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 187. — 1873, n° 4.

poudre de zinc, on obtient un hydrocarbure cristallisable dans l'alcool en lamelles brillantes ou en agrégations mamelonnées, fusible à 113-114°. Il est probable qu'il constitue le *diphénylène-méthane*

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} > \text{CH}^3.$$
 Il se formera sans doute aussi par l'action de la chaleur rouge sur le diphényle-méthane.

Recherches sur le diphényle; par MM. A. ENGELHARD et P. LATSCHINOFF (1).

Le diphényle a été préparé d'après la méthode de M. Fittig en remplaçant la bromobenzine par la chlorobenzine. Le rendement est très-éloigné du rendement théorique.

Traité par l'acide sulfurique fumant, le diphényle donne un acide monosulfureux et un acide disulfureux que les auteurs séparent en les transformant non plus en sel de potassium comme ils le faisaient précédemment (2), mais en sels de cuivre. Le *diphénylsulfite de cuivre* $(\text{C}^{12}\text{H}^9\text{SO}^3)^2\text{Cu} + 6\text{H}^2\text{O}$ est peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool faible, qui l'abandonne en prismes ou en lames rhomboïdales. Le *sel de potassium*, préparé par le sel de cuivre, $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{SO}^3\text{K} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise dans l'alcool à 40 centièmes en aiguilles ou en tables allongées, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool faible. L'alcool absolu ne dissout que difficilement les diphénylsulfites.

Le diphénylmonosulfite de potassium fournit, par l'action de la potasse fondante, le phénol $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{OH})$ (*oxydiphényle*), cristallisable en aiguilles feutrées, soluble dans l'alcool faible, dans l'éther et dans la potasse. Il se dissout sans effervescence dans les carbonates alcalins bouillants. Sa solution ammoniacale n'est pas précipitée par l'azotate d'argent mais par l'acétate de plomb. Le chlorure ferrique ne le colore pas. Il fond à 164-165°, bout à 305-308° et se sublime; il distille avec la vapeur d'eau.

Le *benzoyloxydiphényle* $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})$, obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur l'oxydiphényle, forme des tables allongées, à angles rentrants, fusibles à 152°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans la benzine bouillante. Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique, l'oxydiphényle donne un

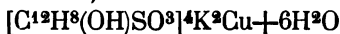
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 193. — 1873, n° 4.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 323.

dérivé monosulfureux et un dérivé disulfureux, faciles à séparer à l'état de sels potassiques. Les oxydiphénylsulfites sont moins solubles que les oxydiphényldisulfites. Le premier acide n'est pas coloré par le chlorure ferrique, le second donne une coloration indigo caractéristique.

L'*oxydiphénylsulfite de potassium* $C^{12}H^8(SO^3K)OH + H^2O$ est soluble dans la potasse faible, mais sans donner de sel basique, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. L'alcool à 40 centièmes est son meilleur dissolvant.

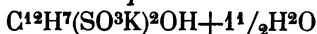
Les sels de baryum, de calcium, de cuivre et de plomb cristallisent en aiguilles ou en lamelles, ils donnent facilement des sels basiques, ils sont peu solubles. Le sel barytique neutre renferme H^2O ; le sel de calcium, $3H^2O$. Il existe un *sel cupropotassique*



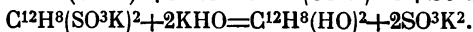
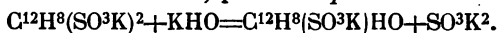
cristallisé en lamelles vertes.

Le sel potassique donne par la distillation de l'oxydiphényle et un résidu d'oxydiphényldisulfite qui se décompose lui-même si l'on chauffe plus fort.

L'*oxydiphényldisulfite de potassium*



forme des aiguilles réunies en mamelons, solubles dans l'eau et précipitables par l'addition d'alcool. Fondu avec de la potasse, il donne d'abord le monosulfite, puis du *diphénol* :



La solution du sel potassique n'est pas précipitée par les sels de baryum, de calcium, d'argent et de cuivre; si l'on ajoute de l'ammoniaque, on précipite des sels basiques de baryum, de calcium ou de plomb.

Lorsqu'on chauffe doucement 3 gr. d'oxydiphényle avec 4 gr. d'acide azotique de 1,2 de densité, on obtient deux dérivés nitrés. Le dérivé mononitré distille seul avec la vapeur d'eau et se sépare ainsi du dérivé dinitré formé en même temps.

Le *nitroxydiphényle* $C^{12}H^8(AzO^2)OH$, fusible à 67° , cristallise en prismes ou en lamelles jaune-citron, sublimables à 110° , solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout sans effervescence dans les carbonates alcalins, en donnant des combinaisons rouges instables.

Le *binitroxydiphényle* $C^{12}H^7(AzO^2)^2OH$ est fusible à 154° , cristallisable en lames d'un jaune d'or, peu solubles dans l'éther,

l'alcool et la benzine. Il donne une combinaison potassique peu soluble $C^{12}H^7(AzO^2)^2OK + 2H^2O$.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur les produits de la distillation sèche du lignite; par M. B. NIEDERSTADT (1).

Les lignites examinés provenaient du bassin hesso-rhénan.

I. *Lignite de Meissner*, rouge brun, texture ligneuse. D = 1,12.
— II. *Lignite de Rheinhardswalde*, gris ou noir, renferme beaucoup de résine. D = 1,13. — III. *Lignite brillant de Meissner*, noir, cassure fibreuse, éclat vitreux. D = 1,32. — IV. *Lignite de Hirschberg*, brun-noir, se présente en troncs volumineux. D = 1,35. — Voici leur composition élémentaire :

Carbone.....	51,238	58,782	69,995	60,302.
Hydrogène....	4,169	4,042	3,192	4,852.
Oxygène.....	32,326	20,803	17,591	20,169.
Azote.....	0,175	0,150	0,123	0,121.
Cendres.....	0,795	5,940	5,470	3,167.
Eau... ..	10,297	10,283	3,629	11,391.
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000.</u>

Distillés, les lignites fournissent des produits solides, liquides et gazeux. Au rouge sombre, il passe un produit goudronneux brun, en même temps que des gaz combustibles. Pour séparer la partie aqueuse du goudron, on ajoute du chlorure de sodium et l'on chauffe à 40°. La quantité de goudron privé d'eau s'élevait de 4 à 4,5 % et le produit aqueux de 48 à 55 %; ce dernier renfermait de l'acide acétique et de l'ammoniaque. Le produit oléagineux distillait de 95 à 220° et laissait un résidu poisseux noir. Le liquide distillé, agité avec une lessive concentrée de soude, lui céda du phénol. Le reste fut soumis à la distillation fractionnée. On recueillit d'abord ce qui passa jusqu'à 220°, puis jusqu'à 300°. Les portions passant vers 220° dans la première fraction se solidifiaient par le refroidissement et fournissaient une masse cristalline. Cette première fraction était soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 0,800 à 0,820; agitée

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. iv, p. 154.

avec du bisulfite de soude, elle fournit une combinaison cristallisée; son rendement est environ 1 % du lignite employé. La seconde fraction, de 220 à 300°, avait pour densité 0,865; son rendement était de 1,5 à 1,9 %.

La partie cristallisable retirée de la première fraction fond à 49-51°, densité = 0,864; c'est une paraffine formée d'hydrocarbures $C^n H^{2n}$.

La partie gazeuse (lignite de Meissner) avait pour composition :

Hydrogène.....	14,26.
Oxyde de carbone.....	40,12.
Gaz des marais.....	10,29.
Azote.....	4,09.
Acide carbonique.....	2,10.
Éthylène et hydrocarbures supérieurs...	2,13.

Les portions distillées jusqu'à 150° renferment du *pyrrol* C^4H^5Az , qu'on sépare par un traitement à l'acide sulfurique étendu et dont on a établi la nature par l'analyse et par la transformation en éthylpyrrol, par l'action de l'iodure d'éthyle. On en a retiré également de la *picoline* bouillant à 135°. L'éthylpicoline qui en dérive, $C^6H^6(C^2H^5)Az$, est une substance alcaline et déliquescence. La picoline se distingue de l'aniline en ce qu'elle n'est pas colorée en violet par le chlorure de chaux.

Sur les falsifications de l'albumine; par M. A. HERBURGER (1).

L'albumine est fréquemment falsifiée par de la gomme, de la dextrine, de la farine, etc. Pour reconnaître ces falsifications, on dissout une trentaine de grammes de l'albumine à essayer dans de l'eau tiède. Après quelque temps, on remue la masse; si la liqueur renferme beaucoup de grumeaux blancs, cela indique une qualité inférieure, c'est-à-dire la présence d'une quantité notable d'albumine coagulée résultant d'une dessiccation à une température trop élevée. On additionne la solution d'acide acétique, puis l'on ajoute de l'alcool à la liqueur acide décantée; si l'albumine renferme de la gomme, on obtient un précipité; si elle renferme des matières amylacées, on reconnaîtra celles-ci par l'addition d'iodure de potassium. L'albumine renferme souvent du sucre, ce que l'on reconnaît aisément par la liqueur de Fehling.

(1) *Muster-Zeitung*, t. xx, p. 19.

Sur la nouvelle méthode de préparation de la fuchsine
publiée par MM. MEISTER, LUCIUS et BRUNING; par M. COUPIER.

M. Coupier revendique la découverte de cette méthode donnée comme nouvelle par MM. Meister, Lucius et Bruning. Elle a été brevetée par lui le 5 avril 1866 et a été l'objet d'un rapport de M. Schutzenberger à la Société industrielle de Mulhouse qui a décerné à son auteur une médaille d'honneur. MM. Meister, Lucius et C^{ie}, qui n'en font aucune mention, peuvent d'autant moins ignorer ces circonstances qu'ils ont, personnellement, en 1869, fait à M. Coupier, à Poissy, des propositions verbales pour la cession de son procédé.

Sur l'essai quantitatif des mordants de fer; par M. H. VOHL(2).

Si le mordant à analyser renferme du chlore, on précipite d'abord celui-ci par du sulfate d'argent et on pèse le chlorure d'argent produit. Pour déterminer les acides nitreux et nitrique, on précipite la liqueur filtrée par la baryte. L'acide sulfurique et les oxydes de fer sont précipités, tandis que la solution filtrée après une digestion prolongée à chaud renferme les acides nitreux et nitrique à l'état de sels barytiques; on lave bien le précipité à l'eau bouillante et l'on sépare l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. On finit par ramener toute la solution à un volume déterminé, par exemple 100^{cc}. On s'assure, par les réactions connues, de la présence ou de l'absence de l'acide nitreux. Puis, dans 5 ou 10^{cc} de liqueur on dose la baryte soit à l'état de sulfate, soit par liqueur titrée; si le mordant ne renferme pas d'acide nitreux, toute la baryte trouvée correspond à l'acide nitrique, dont la quantité est ainsi déterminée indirectement. Si la solution renferme à la fois du nitrite et du nitrate de baryte, on en évapore à sec un volume déterminé et on reprend le résidu par l'alcool absolu qui ne dissout que le nitrite et laisse le nitrate. Le dosage de la baryte dans chacun de ces sels donne la proportion d'acide nitreux et d'acide nitrique.

Pour doser l'oxyde ferreux qui peut se trouver dans le mordant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. vi, p. 423. — 1873, nos 6-7. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. xix, p. 329.

(2) *Muster-Zeitung*, t. xxii, p. 2. — *Chemisches Centralblatt*, t. iv, p. 134.

on étend d'eau le mordant et on le fait digérer à froid avec du carbonate de chaux, dans un ballon rempli d'acide carbonique pour opérer à l'abri de l'air. Quand le liquide est éclairci par le dépôt, on filtre dans un courant d'acide carbonique et on lave à l'eau distillée; la solution renfermant le sel ferreux est alors oxydée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique et l'on y précipite par l'ammoniaque l'oxyde ferrique formé.

La présence dans le mordant d'un sel ferreux et des acides nitreux et nitrique est en général nuisible.

Brocart sur papier peint; par M. WESTERMANN (1).

Le genre brocart s'obtient en appliquant l'or mussif à l'aide d'un vernis. Ce vernis est préparé avec de l'essence de térébenthine rectifiée ou avec des huiles de goudron de houille distillées sur du sel marin, dans lesquelles on dissout 3 % de soufre, en chauffant à 90°. On verse 10^{gr} de cette solution sur 1^{er} de caoutchouc en menus morceaux, jusqu'à ce que celui-ci soit bien gonflé; on l'écrase alors avec une spatule en bois. Après plusieurs jours de contact, on incorpore l'or mussif à cette solution et on l'applique soit au pinceau, soit par impression.

Teinture en noir d'aniline sur fil de coton; par M. M. de VINANT (2).

Le procédé suivant exige une grande attention pour que le noir ne soit pas marbré:

1° Après avoir bien débouilli le coton, on lui donne, par kilogramme, 200^{gr} de sulfate de cuivre dissous dans l'eau acidulée d'un peu d'acide chlorhydrique. On donne sept lisses dans ce bain et on tord à la cheville.

2° On donne cinq lisses dans un bain à 50° contenant 50^{gr} de sulfhydrate de soude par litre, et on rince.

3° On donne sept lisses dans un bain composé de 10 litres d'eau, 180^{gr} de chlorate de potasse et 170^{gr} de sel ammoniac dissous à chaud puis additionnés de 480^{gr} de chlorhydrate d'aniline.

4° On étend très-régulièrement à la chambre chaude, à 24°, pendant 48 heures.

5° Enfin on passe par quatre lisses, à 30° dans un bain conte-

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCVII, p. 259.

(2) *Moniteur de la Teinture* (4), t. 1, p. 67. — 20 mars 1873.

nant 1^{re} de bichromate de potasse par litre, on rince à fond et on sèche.

Si les noirs sont rougeâtres, on peut les dérougir par un passage au chlorure de chaux dans un bain renfermant 1 litre bain de chlore à 6° et 100 litres d'eau froide.

Gris-perle par les violets d'aniline (1).

Les violets d'aniline teints en nuances très-faibles fournissent des gris-perles dont le ton varie avec celui du violet lui-même et est d'autant plus pur que les violets sont plus beaux. Comme ce genre n'exige que peu de couleur, il ne faut pas regarder à employer des produits de bonne qualité. Les cotons peuvent se teindre sans mordant. Il suffit de teindre sur bain légèrement savonneux, sans acide, en ajoutant seulement à la fin une très-petite quantité d'acide acétique ou tartrique.

Pour des laines pures, on opère sur de simples bains d'eau seulement tiède, sans acide.

Encre d'imprimerie pouvant servir à l'impression des tissus (2).

Le mélange suivant fournit une belle encre d'imprimerie :

Térébenthine de Venise....	9 parties.
Savon mou de potasse.....	10
Oléine.....	4
Suie calcinée.....	6
Bleu de Paris	1
Acide oxalique.....	0,5
Eau.....	1

On fait chauffer d'abord la térébenthine avec l'oléine purifiée; puis après avoir placé le savon de potasse sur une pierre à broyer, on y incorpore peu à peu le mélange de térébenthine et d'oléine légèrement chauffé. Lorsque le mélange est bien opéré, on y fait entrer le noir de fumée broyé et tamisé. Enfin, on y mêle, toujours en broyant, le bleu de Paris très-fin et l'acide oxalique et l'eau, préalablement mélangés et un peu chauffés.

On peut remplacer le bleu de Paris et l'acide oxalique par du carmin d'indigo.

(1) *Moniteur de la Teinture*, 20 mars 1873.

(2) *Moniteur de la Teinture*, 20 mars 1873.

Revue des Brevets français.

94720. — *Mode d'utilisation des eaux-résidus du peignage des laines (eaux de lavage et de lissage).* — MARIX, 17 avril 1872.

Le procédé décrit consiste à traiter les eaux par du bichromate de potasse additionné d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, et à filtrer le tout par un appareil dit filtre-égoutteur à claire-voie et à poches. Les matières grasses restant sur le filtre sont, après un lavage convenable, immédiatement transformées en savons.

Dans l'addition à ce brevet, l'auteur brevète le système d'épuration des savons ainsi obtenus.

94747. — *Moyens d'obtenir des glaces et miroirs à reflet direct par le platinage aurifère.* — DOKÉ (représenté par VINCK), Paris, 4 avril 1872.

Pour obtenir des miroirs d'une planisphérie parfaite, les glaces sont soumises à diverses manipulations qui sont décrites dans le brevet et qui consistent dans le *dressage*, le *doucissage*, le *savonnage* et le *polissage*.

Pour produire le miroir par platinage aurifère, on dissout 500^{gr} de platine pur dans de l'eau régale; on ajoute à la solution refroidie 5 kilog. d'eau distillée, puis 2 kilog. d'ammoniaque; on recueille le précipité, on le lave et on le sèche. On le traite alors de nouveau par 50^{gr} acide chlorhydrique et 50^{gr} acide nitrique, on y ajoute, après dissolution, 50^{gr} d'eau et l'on évapore de nouveau. Le résidu séché et pulvérisé est additionné goutte à goutte de

2000^{gr} essence de lavande.

100 essence de térébenthine.

25 baume de soufre térébenthiné.

La dissolution est conservée dans un flacon débouché.

D'autre part, on dissout 30^{gr} d'or laminé dans l'eau régale, on évapore à sec; on ajoute 500^{gr} d'eau et le même volume d'éther; on agite et l'on décante la solution éthérée qu'on verse peu à peu dans la solution platinique. On laisse ensuite évaporer lentement l'éther.

On broie sur une palette de verre, à l'aide d'une molette,

50^{gr} de litharge.

50 de borate de plomb.

100 essence de lavande.

et l'on ajoute ce mélange broyé au platine aurifère; on agite quel-

ques minutes et le produit est propre à être employé. L'application du mélange se fait au pinceau. On porte la glace au rouge sombre dans un four. Au besoin, on applique une seconde couche.

94754. — *Utilisation et régénération des bains de chromate ayant servi à la teinture ou à l'impression.* — GUÉTAT aîné, Lyon, 6 avril 1872.

On verse un acide dans le bain, on laisse reposer et l'on soutire ; le bain peut de nouveau servir, en précipitant par un sel métallique approprié les matières étrangères dissoutes. Ou bien on précipite l'acide chromique à l'état de jaune de chrome.

94760. — *Four pour la calcination de la pierre calcaire et le grillage des minerais divers à marche continue et à chargement intermédiaire de combustible.* — POIRIER, Nantes, 16 avril 1872.

Dans les fours en usage, on introduit le combustible et les matières à traiter, en couches alternatives, par l'orifice supérieur, et l'on défourne par l'orifice inférieur. La température est toujours très-élevée au gueulard, et la combustion n'a lieu que dans le tiers supérieur du fourneau ; il en résulte certains inconvénients, notamment une grande perte de combustible. La disposition décrite dans le brevet doit remédier à ces inconvénients. La cuve du four est formée de trois parties : une partie verticale de 4^m50 de hauteur, et les deux autres, de 7^m de hauteur, symétriquement inclinées par rapport à l'axe du four et aboutissant à deux ouvertures de défournement dans deux compartiments séparés.

94763. — *Système de cornues à distiller les combustibles et autres matières solides.* — SERVE, Lyon, 30 mars 1872.

L'appareil décrit est un système de cornues combiné de manière que les produits gazeux se dégagent dans un compartiment spécial, afin de les soustraire au contact des matières en cours de distillation, contact qui dans les anciens procédés dénature les gaz et leur enlève du pouvoir éclairant.

Le procédé est applicable à toutes espèces de produits volatils obtenus à l'aide de matières fixes, par exemple le sulfure de carbone.

94779. — *Procédé de gravure sur verre.* — ED. DODÉ, Paris, 4 avril 1872.

Ce brevet est basé sur l'emploi de l'acide borique à la place de l'acide fluorhydrique. On peut obtenir par ce procédé des gravures sur verre de toutes les couleurs désirables.

1^{re} opération. — Séchage de la feuille de verre sur une table de pierre garnie d'une toile. On la dépolit à l'aide de sable très-fin et d'un morceau de tôle ou de zinc, ce qui exige 12 à 15 minutes.

2^e opération. — On broie à l'eau 2 kilogr. d'acide borique auquel on ajoute ensuite 50 gr. de gomme arabique. On applique, au pinceau ou autrement, cette composition sur la feuille de verre, on laisse sécher celle-ci à l'air, puis on l'expose à une température suffisante pour fondre l'acide borique. Aux endroits où celui-ci touche le verre, il l'attaque en lui rendant son brillant et en lui laissant une demi-transparence.

Pour obtenir des gravures en couleur, on ajoute des oxydes métalliques à la composition, en les broyant intimement.

Revue des Brevets anglais.

1589. — *Fer et acier.* — J. IMRAY, 24 mai 1872.

Cette invention a pour but la réduction des oxydes de fer en éponges métalliques, en les chauffant en présence du carbone sans accès d'air, puis de transformer ces éponges métalliques en fer ou en acier. — Pour obtenir de la fonte, on devra fondre la masse spongieuse dans une coupole et la soumettre à un courant de gaz carburant. Pour obtenir du fer, on la mélangera de nouveau avec du minerai et on la soumettra à l'opération du puddlage. Enfin, pour obtenir de l'acier, on la traitera dans un fourneau ouvert avec une certaine quantité de minerai fondu.

1598. — *Fourneaux à puddler.* — E.-T. HUGHES, 25 mai 1872.

L'objet de cette invention consiste à obtenir de hautes températures à l'aide de fourneaux d'une construction spéciale, par la combustion directe d'un mélange de gaz avec de l'air chaud ou froid.

1608. — *Traitement de certains minerais d'argent.* — J.-H. SELWYN, 27 mai 1872.

Les minerais d'argent sont traités en grande masse par une solution aqueuse et concentrée de sel marin ou par une solution de chlore, et le tout maintenu pendant un certain temps à l'ébullition. Dans la solution décantée, l'argent est précipité à l'état insoluble par un réactif convenable. (Ce dernier n'est pas indiqué dans la patente.)

1616. — *Cuivre précipité.* — J.-H. DENNIS, 28 mai 1872.

Cette invention consiste à purifier le cuivre commercial précipité par voie humide et à utiliser les impuretés métalliques qui résultent de ce traitement :

1° Le cuivre précipité est lavé avec de l'eau chaude, afin d'enlever le plus possible les sels solubles. S'il y a du sulfate de plomb mélangé au cuivre, il faudra commencer à traiter le précipité par l'eau contenant du sel marin.

2° Le cuivre précipité sera ensuite traité par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, jusqu'à ce que la solution de sulfate ou de chlorure soit suffisamment concentrée pour cristalliser. Le cuivre ainsi dissous peut être directement précipité. Après le premier ou le second traitement, le cuivre est assez pur pour pouvoir être fondu.

3° On peut encore oxyder le produit provenant du second traitement dans un fourneau spécial, puis extraire l'argent au moyen d'une solution chaude et concentrée de chlorure de sodium ou d'hyposulfite de soude; l'argent est ensuite précipité de ces solutions par le cuivre métallique, et finalement ce dernier par le fer.

4° Le sulfate de cuivre peut encore être produit en dissolvant l'oxyde résultant de la troisième opération par l'acide sulfurique. L'argent ou l'or resteront à l'état insoluble.

1637. — *Condensation des vapeurs de naphte et de goudron de houille.* — C. MOSELEY, 30 mai 1872.

Cette patente renferme la description d'un appareil permettant de condenser facilement les vapeurs de naphte et carbures d'hydrogène qui résultent de l'évaporation des solutions de caoutchouc dans ces véhicules, lors de l'étendage.

1679. — *Gaz.* — C.-W. HARRISON et A.-H. HARRISON, 3 juin 1872.

Les inventeurs font passer en quantité convenable des masses d'air très-divisées à travers des carbures d'hydrogène ou des liquides saturés de carbures, ou mélangés avec d'autres liquides pouvant céder facilement des vapeurs inflammables.

1695. — *Fabrication de bichromate de potasse ou de soude.* — J. STEVENSON, T. CARLILLE et J. STEVENSON, 5 juin 1872.

Le minerai de chrome est calciné avec de la chaux ou de la magnésie et de la soude, ou du carbonate ou nitrate de soude. La

masse provenant de cette calcination est dissoute dans l'eau bouillante, les chromates solubles restent en solution avec une certaine quantité de chaux ou de magnésie; on se débarrasse facilement de ces bases en les précipitant par le carbonate ou le bicarbonate de soude. La solution de chromate de soude est concentrée; on y ajoute alors une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, de manière à saturer la moitié de la soude et former du chlorure de sodium qu'on sépare par cristallisation. Il ne reste plus en solution que du bichromate de sodium que l'on transforme facilement par double décomposition en bichromate de potassium au moyen du chlorure de potassium.

1699. — *Fabrication du phosphore*. — J.-T. DANN, 5 juin 1872.

Cette patente contient la description d'un appareil et d'un four permettant de forcer l'acide phosphorique à passer à travers une masse de charbon de bois.

1708. — *Gaz*. — C.-W. HARRISON et A.-H. HARRISON, 5 juin 1872.

Les inventeurs décrivent dans cette patente un appareil permettant de faire le vide et d'aspirer ainsi l'air qui doit traverser les carbures d'hydrogène.

1723. — *Perfectionnements dans le puddlage du fer et les fours à puddler*. — J.-J. HARROP, 8 juin 1872.

Il est décrit dans cette patente une disposition de four à puddler qui permet, par suite de l'accouplement de deux fours, de pouvoir chauffer ces derniers avec une seule grille. L'inventeur signale également les avantages que l'on peut réaliser au point de vue de l'épuration du fer brut, en faisant intervenir un courant d'air ou un mélange d'air et de vapeurs surchauffé, ou même d'air froid.

1739. — *Utilisation des rognures de fer-blanc*. — F.-G. MORTON, 8 juin 1872.

Cette patente a pour but de séparer l'étain du fer et de pouvoir utiliser l'étain; le procédé permettant cette séparation n'est pas décrit.

Le Gérant : G. MASSON.

CLICHY. — Imp. PAUL DUPONT, rue du Bac-d'Asnières, 12.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME DIX-NEUVIÈME, NOUVELLE SÉRIE, 1^{er} SEMESTRE 1873)

A

- AARLAND (G.). Electrolyse de l'acide itaconique, 257.
 ABELJANZ (H.). Action du potassium sur la benzine, etc., 268.
 AGUIAR (A. de). Nitronaphtalines, 168.
 AKAR. *Voy.* Bizot.
 ALVERGNIAT. Tubes à boules, 529.
 AMIES, Engrais artificiels, 237.
 ANDERSON (J.). Réduction d'oxydes, 93.
 APJOHN (Richard). Vanadium et titane dans le trapp, 123.
 ARMSTRONG (H.-E.). Action du sodium sur l'aniline, 468. — Action de Br et de Az O³H sur l'acide bromophénolsulfureux, 468.
 — et Fréd. A. BROWN Produits nitrés de l'acide bibromo-phénolsulfureux substitués, 466; acides nitro-phénolsulfureux substitués, 469.
 ARONHEIM (B.). Synthèse du phénylbutylène, 258. — Synthèse de la naphthaline, 412.
 ARZRUNI (A.). Isomorphisme des sulfates alcalino-terreux, 208.
 ATTERBERG (A.). Recherches sur le glucinium, 497.
 AUKEN (van). Fabrication des pierres artificielles, stucs, etc., 186.

B

- BACHET. Fabrication de la soude, 187.
 BAYER (A.). Combinaisons des aldéhydes avec les phénols, etc., 264.
 BAJAULT (F.) et ROCHE. Fabrication de l'acier, 276.
 BANC, PASTEUR ET COMPAGNIE. Traitement des jus sucrés, 140.
 BANG. *Voy.* BLANCHARD.
 BARBAGLIA (G.-A.). Polymère de l'aldéhyde isobutylique, 223.
 BARBAGLIA (G.-A.) ET A. KEKULÉ. Action de PCl_3 sur les acides sulfoniques, 75.

- BARBET. Salaison des viandes, 240.
 BARDY (C.). *Voy.* GIBOU.
 BARFØED (C.). Dextrine, 457.
 BARNETT (J.) ET W. WOKINS. Méthode permettant d'économiser le combustible, 142. — Fourneaux, 142.
 BASAROW (A.). Acide periodique, 364.
 BASSET. Emploi de la magnésie et de la silice dans le traitement des sels minéraux, 331.
 BAUD. Procédé de fabric. de la bière, 186. — Production du malt d'orge, 186.
 BEAMAN (S.-J.) ET J. ONIONS. Fours à puddler, 141.
 BÉCHAMP. Fermentation par la levûre de bière, 80.
 BEHR (Arno). Sulfobenzophénone et produit de distillation du benzoate de baryum, 164.
 BEHR (Arno) ET W.-A. VAN DORP. Acénaphène et acide naphtalique, 411.
 BELLAMY (F.). *Voy.* LECHARTIER.
 BELOHOUBEK (Ag.). Formation du chloroforme, 301.
 BENSON (M.). Lavage et purification des pétroles, 142.
 BÉRENGER-FÉRAUD ET TROUETTE. Composition de l'urine dans la fièvre bilieuse, 274.
 BÉROUJON. *Voy.* SANIAL.
 BERTHELOT. Statique des dissolutions salines, 156. — Synthèse de l'acide propionique, 160. — Remarques sur la classification des acides, 194. — Sulfovinates, 295. — Réaction entre les hydracides et l'eau, 351. — Constitution des hydracides dissous, 385. — Sur une réclamation de priorité élevée par M. Thomsen, 485. — Chaleur dégagée entre l'eau et les alcalis, 531.
 BERTRAND (E.). Nouveau gisement de leadhillite, 17.
 BINZ. Réactions de l'ozone, 363.
 BIOT. Traitement par concentration des eaux ammoniacales, etc., 184. — Extraction de l'ammoniaque des eaux du gaz, etc, 240.

- DISCHOFF (C.). Dérivés chlorés de l'acétone, 25.
- BIZOT, AKAR ET COMPAGNIE. Carburat-ion du gaz, 524.
- BLANCHARD, BANG ET PROVOST. Clari-fication des sirops, 89.
- BLOMSTRAND (C.-W.). Acide crésylène-disulfureux, 260.
- BLONDIN. Goudrons acides du gaz, 185.
- BOCQUET. Voy. CRESPEL.
- BÖHNKE-REICH (H.). PicROTOXINE, 418.
- BÖTTGER (R.). Recherche de l'eau et de l'alcool dans l'éther, 124. — Re-cherche de l'alcool dans les huiles essentielles, 230. — Coloration en noir de la paraffine, stéarine, etc., 280. — Recherche de l'alcool amyli-que dans l'alcool ordinaire, 329.
- et Th. PETERSEN. Dérivés azotés de l'antraquinone, 444.
- BONSFIELD (G.-T.). Puddlage, 382.
- BORDONE. Matière colorante de la ga-rance, 92.
- BOTTINGER. Acide pyruvique, 263.
- BOUCHARDAT (G.). Ethers chlorhydry-ques et bromhydriques de la man-nite, 199.
- BOUGETTE. Fabrication du vert-de-gris, 526.
- BOULANGER. Voy. FAREZ.
- BOULOUVARD. Fabrication du carbo-nate de soude, 286, 481.
- BOURGOIN (Edme). Action du brome sur l'acide bibromosuccinique, 148. — Acide oxymaléique, 482.
- BOUSSINGAULT. Nitrification de la terre végétale, 178.
- BOUVIER. Voy. FUNKHOUSER.
- BRANDT (C.-F.). Préparation des chlo-rates. Noir d'aniline, 428.
- BRESCIUS (E.). Clarification de la bière, 375.
- BRIGEL (G.). Impuretés du plomb, 521.
- BRIN. Traitement des suifs, 140.
- BRITTON (Blodget). Détermination co-lorimétrique du carbone combiné dans l'acier, 123.
- BROOKS (T.). Acier, 480.
- BROWN (J.). Application du sable vert, 381.
- BROWN (F.-D.). Voy. H.-E. ARMSTRONG.
- BROWN. Voy. FUNKHOUSER.
- BRUNING. Voy. MEISTER.
- BRUNNER (H.). Rech. de l'atropine, 560.
- BUDENBERG. Voy. SCHAFFER.
- BULOT. Mode de traitement des cui-vres bruts, 41.
- BYASSON, (II.). Dédoublément de l'hydrate de chloral, 213. — Elimination des sels mercuriels, 274.
- CAHOURS (A.). Nouveaux dérivés du propyle, 301.
- CAILLETET. CO₂ liquide, 20.
- CALDWELL. Emploi des hydrocarbures pour le chauffage, 239.
- CALVERT (Crace). Substances antisepti-ques, 81.
- CAMPANI. Recherche du sucre de raisin et du sucre de lait, 328.
- CARATTI (V.) ET S.-K. CHURCH. Hydrò-gène pour le chauffage, 188.
- CARBOUÈRES FILS. Emploi industriel de la magnésie, 90.
- CARLES (P.). Répartition des alcaloïdes dans les écorces des quinquinas, 51.
- CARLILLE (T.). Voy. J. STEVENSON.
- CARNELLY (Th.). Vanadates de thal-lium, 502.
- CARO (L.). Sulfates ferreux et ferroso-ammonique, 250.
- CAUDRELIER. Voy. GINET.
- CAVENTOU (E.). Produits de condensa-tion du gaz comprimé, 145.
- CHAMPION (P.). Matière extraite d'un champignon de la Chine, 172.
- et H. PELLET. — Analyse des gly-cérines, 493. — Dosage de la nitro-glycérine, 496.
- CHARAVEL. Distribution des matières végétales et autres, 92.
- CHEVALIER (E.). Voy. PÉTREQUIN.
- CHIFFRAY. Impression simultanée de plusieurs couleurs, 138.
- CHOJNACKI (C.). Voy. MEYER.
- CHRISTY (T.). Eaux du gaz, 381.
- CHURCH (S.-K.). Voy. CARATTI.
- CLARK (W.). Extraction de l'antra-cène, 383.
- CLERMONT. Moyen de dorer l'alumi-nium, 287.
- CLERMONT (Ph. de). Réactions de l'acide pyruvique, 103.
- COALES (F.). Bière, 189.
- COCHARD. Voy. ROUSSEAU FILS.
- COLLETT (J.-K.). Conservation du beurre, 380.
- COLLEY (A.). Acétochlorhydrose, 406.
- COMMAILLE (A.). Acides parathionique et thioamylique, 224.
- COMPAGNIE DES FONDERIES ET FORGES DE TERRE-NOIRE, LA VOULTE ET BES-SÈGES. Procédé d'agglomération des matières siliceuses, 44.
- COMPAGNIE DES FORGES DE CHATILLON ET COMMENTRY. Procédé Bessemer, 87, 88.
- CORNHISH (K.-H.). Fabrication du gaz, 382.

CORNWALL (H.-B.). Recherche du bismuth par le chalumeau, 122.
 CORY (W.-H.) et E. CORY. Fabrication de charbons artificiels, 94.
 COUPIER. Fuchsine sans arsenic, 569.
 CREPEL ET BOCQUET. Traitement des salins, 139.
 CREUSE (J.). Dosage de l'acide citrique, 123.
 CRONANDER. Combinaisons de PCl_5 , 499.
 CROOKES (W.). Poids atomique de thallium, 120.
 CUIGNET et DELANNE. Ether phénique comme désinfectant, 525.

DANCHELL. Filtration des eaux d'égout, 528.
 DANN (J.-T.). Fabrication du phosphore, 576.
 DEACON. Fabrication des sulfates alcalins et du chlore, 185.
 DEBRAY (H.). Pourpre de Cassius, 38.
 DEHÉRAIN (P.-P.). Intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation, 538.
 DELANNE. Voy. CUIGNET.
 DELAUNAY. Dilatomètre, 336.
 DELIDON. Encre à copier sans mouillage, 141.
 DEMAILLY. Appareil producteur du gaz acide hypochloreux, 46.
 DENNIS (J.-H.). Cuivre précipité, 575.
 DEPOISSON. Voy. KNAB.
 DESCoubET. Procédé destiné à donner du brillant aux étoffes de laine, 333.
 DETMER (W.). Absorption des produits humiques par les plantes, 421.
 DEVILLEZ. Four à creusets superposés, 525.
 DEWAR (J.). Chaleur spécifique, 113.
 DINGLEY (W.). Fabrication du fer et de l'acier, 94.
 DITTLER (A.). Voy. LIEBERMANN.
 DODÉ. Platinage aurifère des glaces, 572.
 — Gravure sur verre, 573.
 DOLÉ. Voy. MOULIN.
 DONATH (Ed.). Cire d'abeilles, 134.
 DORP (W.-A. van). Synthèse de l'anthracène, 259.
 — Voy. BEHR (Arno).
 DORVILLE. Papier tanné, 478.
 DOUGLAS. Voy. HUNT.
 DRAPER (J.-B.). Activité chimique du spectre, 451.
 DROUX. Fabric. de la glycérine, 90.
 DUJARDIN-BEAUMETZ. Picrate d'ammo-

niacque comme succédané du sulfate de quinine, 175.
 DUMAS. Couleurs vitrifiables et émaux, 91.
 DUNCAN et NEWLANDS. Fabrication du sucre, 239.
 DORAND-CLAYE. Voy. LE CHATELIER.
 DURRWELL (E.). Teinture de la fibroïne, 447.
 DUSART (L.). Voy. GIBOU.
 DUTREIX. Voy. HÉMOND.

E.

ELMER. Gaz de la houille, etc., 240.
 EMMERLING (A.). Dérivés de l'acétone, 303.
 ENGELHART (A.) et P. LATSCHINOFF.
 — Dérivés du diphenyle, 565.

F.

FAIRTHORNE (R.-T.). Extraction de l'esculine, 35.
 FALK. Moyen de reconnaître la présence du sang, 275.
 FAREZ et BOULANGER. Graisses pour machines, 478.
 FASTRÉ. Thermomètre aéro-électrique, 336.
 FAURE et KESSLER. Conservation des acides, 44. — Fabrication des sels de fer cristallisés, 331.
 FAUST (A.). Franguline et acide frangulique, 323.
 FAVRE. Réponse à une note de M. Berthelot sur le calorimètre à mercure, 441.
 FEARNE. Méthode pour déposer les alliages de nickel et fer par l'électricité, 41.
 FENNER et VERSMANN. Fabrication de l'anthracène, 91.
 FITTIG (R.). Acide métatoluïque, 280.
 — Phénanthrène et anthracène, 518.
 — Hydrocarbure dérivé de la diphenylénacétone, 564.
 — Voy. OSTERMAYER.
 FLAVITZKY. Transformation de l'amyliène en un alcool amylique, 309.
 FLEISCHER (E.). Action du gypse sur le carbonate de magnésium en présence de sel marin, 251.
 FLÜCKIGER (F.-A.). Cyanhydrates d'alcaloïdes, 171.
 FONTAINE (C.-D.). Voy. LAPORTE.
 FORQUIGNON (L.) et A. LECLERC. Em-

- ploi du gaz pour l'obtention de hautes températures, 276.
- FRANCHIMONT (A.-P.-N.). Acide dibenzylcarboxylique, 50, 105. — Acide heptylique normal, 56. — Acide dibenzylidicarbonique, 105. — Dérivés bromés de l'acide succinique, 241. — Voy. KKKULÉ.
- FREYDIER-DUBREUL. Fabrication des phosphates, 92. — Traitement des jus sucrés, 93. — Extraction et emploi de la magnésie, 478.
- FRIEDEL (Ch.) et SILVA. Réactions de la pinacone et de la pinacoline, 98. — Alcool pinacolique et dérivés, 146 — Acide $C^8H^{10}O^2$, 193. — Préparation de la pinacone, 289. — Alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux, 481.
- FUDAKOWSKI (H.). Activité de l'oxygène par les oxydations lentes, 408.
- FUNKHOUSER, BROCON et BOUVIER. Imperméabilisation du papier, etc., 528.
- G**
- GAIFFE. Pilés au chlorure d'argent, 526.
- GAJEVSKY (Ivanow). Curcumine, 318.
- GASPARIN (P. de). Dosage de l'acide phosphorique dans la terre, 422.
- GAUDUIN. Fondants servant à souder les métaux, 45.
- GAUTIER (Arm.). Nouvelles combinaisons du phosphore, P^4OH , 49, P^5OH^3 , 146.
- GAUTHY. Pompe à air, 433.
- GEDGE (W.-E.). Fabrication d'engrais et production d'ammoniaque, 95.
- GEORGES. Conservation des légumes à l'état naturel, 45.
- GÉRARDIN (A.). Oxygène dissous dans l'eau, 208.
- GERLACH. Présence des composés chlorés dans la houille, 131.
- GERLAND (B.-W.). Acide métavandique, 501.
- GEYGER (A.). Voy. HOFMANN.
- GIBOU (E.), L. DUSART et C. BARDY. Conversion de l'amidon en gomme, 143. — Transformation de la cellulose et de ses isomères, 476.
- GINET et CAUDRELIER. Imperméabilisation par la paraffine, 287.
- GINIÉ. Enduit sous-marin, 46.
- GLADSTONE (J.-H.). Argent natif filiforme, 23.
- et A. TRIBE. Aide naturelle que se prêtent l'électricité, l'affinité et la chaleur dans les phénomènes de la décomposition de l'eau, 112. — Action du couple Zn-Cu sur l'iode d'éthyle, 552.
- GLOESSNER (G.). Réactions des huiles les plus usitées, 376.
- GODEFROY et COMPAGNIE. Noir d'aniline pour cheveux, 525.
- GORE (G.). Pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquide, 120.
- GOREHAM. Ciment de Portland, 527.
- GORIAINOW (W.). Ethyltriméthylméthane, 312.
- GOSSAGE (W.). Acide carbonique, 382.
- GRAEBE (C.). Isomère de l'anthracène, 77. — Action de la chaux sodée sur les quinones, 412. — Synthèse du phénanthrène, 518.
- GRAEFE. Teinture des tissus en bleu, 181.
- GRAEGER. Charbon d'os très-actif, 375.
- GRANIER. Inflammation du pétrole, 526.
- GRAVENSTINE et TAYLOR. Appareil réfrigérant, 240.
- GRAY (J.-W.). Composition lithoïdale, 379.
- GRIESS (P.). Dérivés de l'acide uramidodracrylique, 74. — Acides amidés aromatiques avec radicaux d'alcools, 268. — Acide méthanitrobenzoïque, 511.
- GRIESSMAYER (V.). Extrait de houblon, 375.
- GRILLONE (G.-B.). Acide butyrique brut de fermentation, 308.
- GRIMAUD. Fabrication du sucre, 91.
- GRIMAUD (Ed.). Glycol naphthydrénique, 98, 290. — Solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique, 242, 393. — Action du brome sur l'éthylbenzène, 385. — Dérivés du tétrachlorure de naphthalène, 396.
- GRIMSHAW (H.). Ethylamyle, 507.
- GRUCAREVIC (S.) et V. MERZ. Synthèse des acétones, 411.
- GRUNBERG. Propriétés et applications de la kiesérite, 37.
- GUÉROUT (Aug.). Action de l'acide sulfureux sur les sulfures insolubles récemment précipités, 21.
- GUÉTAT. Régénération des bains de chromate, 573.
- GUICHARD (P.). Acide benzoïque, 337, 351.
- GUION. Distillation des eaux ammoniacales, 524.
- GUSTAVSON (G.). Préparation du chlorure de sulfuryle, 248.

H

- HAGER (H.). Recherche de la morphine dans la quinine, 124. — Essai du baume de Pérou, 230.
- HAGMONT. Encollage des matières textiles, 333.
- HAMEL (F.). Rouge d'aniline, 475. — Titration des potasses, 557.
- HARCOURT (P.). Séparation de CS_2 contenu dans le gaz, 376.
- HARGREAVES et ROBINSON. Fabrication des sulfates alcalins, 185.
- HARRISON (C.-W.) et A.-H. HARRISON. Gaz, 575, 576.
- HARROP (J.-J.). Puddlage, 576.
- HARVEY (J.). Voy. STEPHENS.
- HASSE. Purification de la glycérine des compteurs à gaz, 376.
- HAUTEFEUILLE (P.). Voy. TROOST.
- HAUZEUR. Système de chauffe applicable aux fours à zinc, etc., 42.
- HECHT (Otto). Identité des combinaisons hexyliques retirées de la manite et de la dulcité, 311.
- HEINTZ (W.). Acides didénelactamidique et nitrosodidénelactamidique, 304.
- HELBIG (W.). Procédé de fabrication de la soude caustique, 325.
- HELL (C.). Synthèse de l'acide éthylméthylacétique, 365.
- HÉLOUIS. Bronze de platine, 43.
- HEMILIAN (V.) et MELNIKOFF. Emploi de SO_2 dans la fabrication de l'alcool de grain, 475.
- HENDERSON. Voy. KONIGS.
- HENNINGER (A.). Action de l'acide formique sur l'érythrite, 2, 145.
- HENRIVAUX (J.). Dévitrification du verre, 6. — Verres colorés par insolation, 54.
- HENRY (L. d.). Alcalimétrie, 556.
- HENRY (L.). Ether cyanoxycarbonique, 211. — Chlorure d'oxéthylloxallyle, 211. — Monochloracétone, 219.
- HERRBURGER (A.). Falsification de l'albumine, 568.
- HEUBEL. Propriétés chimiques et action toxique de la fumée de tabac, 275.
- HEUMANN (C.). Dérivés azoïques chlorés de la benzine, 126.
- HIRSCHLER. Voy. JAUBERT.
- HLASIWETZ (H.) et J. KACHLER. Dérivés sulfocarbamiques, 504.
- HOBRECKER (F.). Produits de réduction des dérivés acétonitrés, 162.
- HOFMANN (A.-W.) et A. GEYGER. Action du sodium sur les combinaisons chloronitrées, 127.
- HOLCROFT (G.) et J.-L. LACKERSTEEN. Séparation des métaux de leurs minerais, 379.
- HORNER (Ch.). Présence du didyme dans un échantillon de pyromorphite, 23.
- HORSIN-DÉON (P.). Sucrocarbonates de chaux, 65.
- HOUEAU (A.). Dosage volumétrique de l'arsenic, 252. — Dosage de AzH_3 dans le gaz, 253.
- HOUEAU (A.) et A. RENARD. Ozone, 408.
- HOWSON (R.) et J.-J. THOMAS. Fours à puddler rotatifs, 143.
- HUEBNER (H.). Action du chloral sur l'acétonitrile, 456. — Dosage de l'iode en présence du chlore, 557.
- HUFNER (J.). Ferments non organisés, 225.
- HUGHES (E.-T.). Fours à puddler, 574.
- HUNT et DOUGLAS. Extraction du cuivre, 328.
- HUTTON (W.-R.). Voy. RUSSELL.
- HYPERBIEL. Appareil à air chaud, 42.

I

IMRAY (J.). Fer et acier, 574.

J

JACOBSEN (E.). Dissolvants de l'indigo, 183.

JACQUEZ. Conservation des matières animales par les borates, 83.

JAMES. Fusées de mines, 237.

JAROSSE et MULLER-PACK. Noir d'aniline, 235.

JAUBERT et HIRSCHLER. Emploi industriel du balisier (canne de l'Inde), 285.

JEAN (F.). Analyse des savons, 132.

JEGEL (B.). Rouge écarlate au moyen de la fuchsine, 330.

JOFFRE. Recherches sur les huiles minérales, 547.

JOHNSON (J.-H.). Traitement des substances animales et végétales, 189. — Acier, 380. — Trait. des minerais, 381. — Engrais artificiel, 381.

JORDERY. Epauississement du pétrole, 86.

JOULIE (H.). Essai commercial des nitrates, 325.

JOULIN (L.). Doubles décompositions salines, 338. — Décomposition des carbonates par la chaleur, 345.
JUNGFLEISCH (E.). Acides tartriques, 50, 99, 194. — Action de l'eau sur l'acide camphorique, 290, 530.

K

KACHLER (J.). Voy. H. HLASIWETZ.
KAEMMERER (L.). Molybdate d'ammonium, 251.
KEKULÉ (A.). Action des sulfocyanates sur l'acide benzoïque, 509.
— Voy. BARBAGLIA.
— et A. FRANCHIMONT. Triphénylméthane, 129. — Chlorure de benzophénone, 130.
KENYON (H.), H. KENYON et T. SWINDELLS. Chlore et acide sulfurique, 480.
KESSLER. Voy. FAURE.
KITZ (A.). Voy. YOUNG.
KLEBERG (C.-G.). Fabrication du sucre, 380.
KLEIN (C.). Recherches cristallographiques sur la benzamide, l'acide benzhydroxamique, etc., 512.
KLETZINSKY (V.). Sidéline, 182.
KNAB et DEPOISSON. Engrais artificiels, 236.
KNAPP (C.). Influence des sels de potasse sur la fermentation alcoolique, 228.
KOETTNITZ. Dérivés de l'acide mucique, 313.
KOLB (J.). Composition du chlorure de chaux, 35. — Altération des houilles exposées à l'air, 180.
KONIGS (E.). Sulfate de soude, 94.
KONIGS et HENDERSON. Sulfates alcalins, etc., 90.
KOPP (Em.). Charbon chimique pour impression, 329.
KRAUSE (O.). Oxychlorure de magnésium, 250.
KRELL (G.). Produits de substitution de la diméthylaniline, 34.
KUHLMANN (F.). Recherche du brome et de l'iode dans les phosphates calcaires, 280.

L

LABARRE. Engrais humains, 237.
LACKERSTEIN (J.-L.). Voy. G. HOLCROFT.

LACROIX. Tubes métalliques pour couleurs vitrifiables, 237.
LADENBURG (A.). Action du zinc-éthyle sur l'éther méthylsilicique, 254. — Essai de synthèse de la tyrosine, 512.
LAGRANGE (J.-V.-P.). Jus sucrés, 382.
LAKE (W.-R.). Caisses pour emballer les alcalis caustiques, 94. — Fours destinés à cuire le pain, 143. — Phosphates, 380. — Extraction d'huile, 480.
LA LANDE (de). Voy. SCHUTZENBERGER.
LAMY (F.). Couleur granat puce, 190.
LANE. Voy. PORTER.
LANGE (O.). Combinaison isomère de l'acide cyanhydrique, 454. — Transformation de la glycérine en acétone, 455.
LAPORTE (E.) et C.-D. FONTAINE. Préparation du tabac, 143.
LARKIN, LEIGHTON et WHITE. Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier et de l'oxyde de fer, 43. — Production du fer et de l'acier, 190.
LARMANJAT. Durcissement des tuiles, etc., 526.
LARRÉ. Poudre de quinquina sur toile, 527.
LASNE (H.). Appareil d'aspiration, 291.
LATSCHINOFF (P.). Voy. A. ENGELHARDT.
LAUTH (Ch.). Teinture sur laine en vert d'aniline, 401. — Noir d'aniline, 437, 481. — Action de HCl sur les amines, 489.
LEBAIGUE. Aggloméré de coke, 183.
LEBÉE. Fabrication du sucre de betteraves, 187.
LECHARTIER (G.) et F. BELLAMY. Fermentation des fruits, 176.
LE CHATELIER et DURAND-CLAYE. Présence du phosphore dans les cendres de la houille, 281.
LECLERC (A.). Dosage du manganèse dans le sol et les végétaux, 177. — Voy. FORQUIGNON.
LECOQ DE BOISBAUDRAN (F.). Bec Bunsen en verre, 433.
LEE (J.-C.). Extraction des huiles, 96.
LEFRANC. Acide atractylique, 410.
LE GLOABEC. Voy. MORIO.
LEIGHTON. Voy. LARKIN.
LESTAGE. Épuration de l'essence de térébenthine, 239.
LEUCHS (G.). Réparation du sous-chlorure d'or, 207. — Formation de rosolate de chaux, 264. — Recherche de l'eau dans les essences, 318.
LIEBEN (Ad.). Action de diverses substances sur l'éther, 800.

- LIEBEN, (Ad.) et A. ROSSI. Combinaisons butyliques normales et éther valériannique, 310. — Acides caproïques normal et ordinaire, 312.
- LIEBERMANN (C.). Oxanthraquinone et acide anthraflavique, 78.
- et A. DITTLER. Pentabromorésorcine, 263.
- LIEBERMEISTER. Variations de la production d'acide carbonique chez l'homme, 273.
- LIES-BODART. Action de l'azote sur les matières animales, 174.
- LIMPRICHT (H.). Acides mucique et pyromucique, 458.
- LIONNET père et fils. Procédé d'épaississement et de durcissement des corps gras en général, 46.
- LOCKYER (W.-J.). Engrais artificiels, 142.
- LORIN. Présence des méthylamines dans l'éther méthylnitrique et dans l'alcool méthylique, 16.
- LORSCH (J.). Coloration rouge de la céruse, 475.
- LOSANITCH (S.-M.). Phényldihenzamide, 564.
- LOUIS-LYON. Régénération des soies, 285.
- LÖWE (J.). Acide tannique, 563.
- LUCIUS. Voy. MEISTER.
- LUCK (E.). Recherche de CS₂ dans l'essence de moutarde, 559.
- LUYNES (V. de). Trempe du verre et larmes bataviques, 425.
- MACKENZIE. Perfectionnements dans la construction des fours et foyers, 41.
- MACKINTIRE. Four à puddler, 237.
- MÄRKER. Voy. SCHULZE.
- MALLET (J.-W.). Effet du vide à une haute température sur les fers métalliques, 23. — Fichtélite, 35.
- MALY (R.). Dosage de l'acide urique, 559.
- MANIN. Genre de savon soluble à l'eau de mer, 184.
- MARAGLIANO. Urine des varioleux, 175.
- MARGUERITE. Emploi et revivification du noir fin en fabrique et en raffinerie, 47. — Fabrication de glucose, 89. — Clarification des eaux-vannes, etc., 524.
- MARING et MERTZ. Fabrication du gaz, 527.
- MARX. Eaux-résidus du peignage des laines, 572.
- MASCAZZINI (Ant.). Essai des minerais de plomb, 556.
- MAUMENÉ. Esprit de bois par la combustion incomplète du gaz des marais, 243. — Combinaisons de sucre et de KCl, 289.
- MAYER (E.-L.). Voy. WRIGHT.
- MEISTER, LUCIUS et BRUNING. Fabrication de fuchsine sans arsenic, 329.
- MELDRUM (E.). Purification des huiles de paraffine, 188.
- MELNIKOFF. Voy. HEMILIAN.
- MELSENS. Acides sulfureux et chlorosulfurique. Combinaison de H et de Cl dans l'obscurité, 249.
- MENDEL. Urine dans les maladies cérébrales, 272.
- MERK (G.). Hyoscyamine, 823.
- MERRICK. Dépôt électrique de nickel, 119.
- MERTZ. Voy. MARING.
- MERZ (V.). Voy. S. GRUODAREVIC.
- MEYER (Rich.-E.). Formation des acides acétoniques, 214.
- MEYER (V.) et C. CHOJNACKI. Combinaisons nitrées, de la série grasse, 216.
- et A. RILLIET. Combinaisons nitrées de la série grasse, 214.
- et C. WURSTER. Dérivés bromés du nitréthane, 456.
- MIALHE. Savon neutre, 181.
- MICHAELIS (A.) et O. SCHIFFERDECKER. Tétrachlorure de soufre, 117.
- MILLS (B.-J.-B.). Extraction d'huiles, 191.
- MONIER (E.). Rendement des sucres indigènes en raffinés, 476.
- MONTABELLO (de). Préparation de la filasse d'Alfa, 238.
- MONTEILH (R.). Conservation des substances animales et végétales, 143.
- MORENWOOD. Perfectionnements dans la fabrication du fer-blanc, 42.
- MORGAN (W.). Outremer, 476.
- MORIO et LE GLOABEC. Incinération des varechs, 138.
- MORTON (F.-G.). Rognures de fer-blanc, 576.
- MORTON (H.). Phosphorescence de l'anthracène et du chrysogène, 170.
- MOSELEY (C.). Condensation des vapeurs de naphte, 575.
- MOULIN et DOLÉ. Extraction de l'étain du fer-blanc, 333.
- MOUREY. Vernis destiné aux carènes des navires en fer, 44.
- MULDER (E.). Diglycolamidoduramide, 212. — Dérivés chlorés de l'acétone, 220.
- MULLER (A.). Estimation de la valeur des couleurs d'aniline, 234.

MULLER-PACK. *Voy.* JAROSSON.
 MUSCHAMP. Substance explosive, 334.
 MYERS (J.). Dissociation de HgO , 450.
 MYLIUS (E.). Dérivés isobutyliques,
 221. — Sulfhydrate de butyle, 222.

N

NASSE. Décomposition des matières
 albuminoïdes, 170.
 NATIVELLE. Digitaline, 416.
 NENCKI (M.). Groupe urique, 125.
 NEPVEU. Emploi agricole des eaux-
 mères des marais salants, 287.
 NEWLANDS (sieurs). *Voy.* DUNCAN.
 NEWTON (W.-E.). Appareil distilla-
 toire, 191.
 NIEDERSTADT (B.). Distillation sèche
 du lignite, 567.

O

ONIONS (J.). *Voy.* BEAMAN.
 OPPENHEIM (A.). Action du phosphore
 sur les solutions métalliques alca-
 lines, 209. — Ether de l'acide pyru-
 vique, 223.
 ORMEROD (J.) et D. SPESRI. Matière co-
 lorante rouge, 189.
 OSTERMAYER (E.) et R. FITTIG. Phé-
 nanthrène et dérivés, 166.
 OTT (Ad.). Résistance au feu des pier-
 res employées dans les construc-
 tions, 520.
 OUDEMANS (A.-C.). Influence des dis-
 solvants sur le pouvoir rotatoire, 553.
 — Détermination de l'alcool dans le
 chloroforme, 558

P

PAHL (C.-N.). Sels de l'acide pyrophos-
 phorique, 115.
 PANCARDY. Traitement des fonds
 d'huile, 185.
 PAPILLON (F.). *Voy.* RABUTEAU.
 PASTEUR. *Voy.* BANC.
 PATTERSON (R.-H.). Purification du
 gaz, 141.
 PAVY, PRETTO ET COMPAGNIE. Papier
 feutre japonais, 378.
 PELHUCHE DE PERVILLY. Préparation
 du phosphore, 183.

PELLET (H.). *Voy.* P. CHAMPION.
 PERKIN (W.-H.). Anthrapurpurine, 519.
 PERKINS (J.-W.). Phosphates de chaux,
 96.
 PETERSEN (Th.). *Voy.* R. BOETTGER.
 PÉTREQUIN et E. CHEVALIER. Compo-
 sition du cérumen, 174.
 PHIPSON (T.-L.). Anthracénamine, 517.
 PICHARD (P.). Dosage colorimétrique
 du manganèse, 253.
 PICKLES (J.). Puddlage, 379.
 PICOT. Propriétés antifermentescibles
 du silicate de soude, 84.
 PIERRE (Isid.). Point d'ébullition de
 l'acide sulfureux, 363.
 — et Ed. PUCHOT. Acides valériani-
 ques et butyrique, 72. — Tempéra-
 tures d'ébullition des composés
 organiques homologues, 114.
 PLATT (B.). Purification de térében-
 thine et de résine, 188.
 PLUGGE (P.-C.). Influence du phénol
 sur la putréfaction, 83.
 POCH (J.-P.-R.). Composé explosif, 96.
 POIRIER. Calcination du calcaire et
 grillage des minerais, 573.
 PONGOWSKI. Transformation des sul-
 fates alcalins en carbonates, 479.
 PONSARD. Four à réverbère avec ré-
 cupérateur de chaleur, 88. — Fusion
 et réduction des minerais, 89.
 PORTER et LANE. Gaz d'éclairage et
 son emploi comme chauffage, 477.
 POSSOZ (L.). Emploi des liqueurs cu-
 priques pour le dosage des sucres,
 254.
 POST (J.). Nouvel acide nitrophénol-
 sulfureux, 73.
 POUSSIER. Fabrication des borates
 métalliques, 334.
 PRADA (N.). Conservation des subs-
 tances animales, 143.
 PRETTO. *Voy.* PAVY.
 PROVOST. *Voy.* BLANCHARD.
 PRUD'HOMME (M.). Acide rosolique, 359.
 PRUNIER (L.). Bromures propylénique
 et butylénique, 109, 147.
 PUCHOT (Ed.). *Voy.* PIERRE.
 PUSCHER (C.). Laque à l'oléate d'alu-
 mine, 133. — Solubilité de la géla-
 tine dans le sucrate de chaux, 133.
 — Blanchiment des huiles, 134. —
 Peinture en rouge de l'ivoire, etc.,
 182.

QUESNEVILLE (G.). *Voy.* TOMMASI.

R

- RABUTEAU (A.). Effets physiologiques et élimination de l'urée introduite dans l'organisme, 175.
 — et F. PAPILLON. Propriétés antifermentescibles du silicate de soude, 84.
 RAKOWSKI (P. de). Réduction de l'acide mononitronaphtoiq., 267.
 RAMELSBERG (C.). Poids atomique de l'urane, 210. — Hydrate silicique, 210. — Sels céroso-cériques, 363.
 RANSOME (F.). Fabrication de pierres artificielles, 143.
 RAULT (F.). Action d'un couple cuivre-cadmium sur une solution de sulfate de cadmium, 20.
 RAVE. Extraction des matières colorantes du bois de santal, etc., 188.
 RÉMOND ET DUTREIX. Utilisation des résidus de houille, 140.
 RENARD (A.). Voy. A. HOUZEAU
 RENAULT (B.). Application de la réduction des sels d'argent à la reproduction des dessins, 281. — Combinaisons phosphorées de zinc et de cadmium, 361.
 RENSHAW (W.-R.). Puddlage du fer, 191.
 RIBAN. Carbures térébiques, 242.
 RICH (S.-W.). Schistes alumineux, 94. — Sulfates, 380.
 RILLIET (A.). Voy. MEYER.
 RISLER (Ch.). Voy. SCHUTZENBERGER.
 ROBERTS (Chandler). Sulfozone, 421. Malléabilité de l'or, 428.
 ROBERTS (W. Chandler) et C.-R.-A. WRIGHT. Chaleur spécifique de l'hydrogène occlus, 120.
 ROBINSON Voy. HARGREAVES.
 ROCHE. Fabrication du sulfate d'ammoniaque, 333. — Voy. BAJAULT.
 ROMMIER. Dérivés binitrés des homologues de la benzène, 434.
 ROSENSTIEHL. Nitrotoluène, 470.
 ROSSI (A.). Voy. LIEBEN.
 ROUF. Voy. CARBOUÈRES.
 ROULLÉ. Gaz d'éclairage, 331.
 ROUSSEAU (fils) et COCHARD. Conservation des substances organiques, 239.
 ROUTLEDGE. Composition de l'amalgame d'ammonium, 119.
 RUCK. Fabrication du gaz d'éclairage, 184.
 RUDNEW. Acide sulfocinnamique, 317.
 RUSSELL (J.) et W.-R. HUTTON. Obtention du zinc, 142.

S

- SACC. Agaric fétide, 419.
 SAGUMENNI (A.). Dinitrobenzile, 316. — Réduction la désoxybenzoïne, 317.
 SAINT-MARTIN. (L. de). Santonine, 80.
 SALESSKY. (D.). Formation du chlorure butylique tertiaire par l'isobutylène, 309.
 SALKOWSKI. (E.). Réaction de la cholestérine avec l'acide sulfurique, 273.
 SALKOWSKI, (H.). Action de AzH^3 sur les nitransols, etc., 76. — Formation des amides aromatiques, 513.
 SALOMON. (F.). Ethers sulfocarbo-niques, 561.
 SANIAL et BÉROUJON. Blanchiment des matières textiles animales, 478.
 SARANDINAKI (M.). Acide citrique, 319.
 SCHAPPER et BUDENBERG. Blanchiment des produits saccharifères, 91.
 SCHEIBLER (C.). Acides phosphotungstiques, 23. — Dédoublément de l'acide sulfoquercitique, 30. — Combinaison de sucre de raisin et de chlorure de sodium, 31.
 SCHIFF (H.). Tannin sulfuré dérivé de la phloroglucine, 369. — Synthèse de la conicine, 403.
 SCHIFFERDECKER Voy. MICHÆLIS.
 SCHMIDT (Ernest). Isomère de l'anthracène, 165.
 SCHMIDT (G.-A.). Combinaison d'azobenzide et de benzine, 370.
 SCHORLEMMER (C.). Acide onanthylique, 409. — Heptanes du pétrole, 509.
 SCHROEDER (J.). Action de SO_2 sur la végétation, 420.
 SCHULZE (E.) et MAERKER. Produits de transformation de l'amidon par la diastase, 171.
 SCHULZE (Ern.). Composition du suint, 366.
 SCHULZE (F.). Transpiration des solutions salines, 112.
 SCHUTZENBERGER (P.). Ether bromuré, 3, 8. — Action de l'iode sur le toluène, 51. — Combin. de brome avec les alcools et les éthers, 147. — et DE LA LANDE. Perfectionnements apportés à l'emploi de l'indigo dans l'impression et la teinture, 44. — et Ch. RISLER. Dosage de l'oxygène, 152. — Dosage de l'oxygène dans le sang, 241.
 SCHWARTZ (H.). Pourpre pour colorer les poteries, 290.
 SCOTT (W.). Fours à puddler, 380.

- SELLERS. Perfectionnements apportés au puddlage du fer, 42. — Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier, 43.
- SELWYN (J.-H.). Traitement des minerais d'argent, 574.
- SERVE. Cornue pour distiller les combustibles, 573.
- SHEFFIELD (J.). Fourneaux pour le verre, 382.
- SIEMENS (C. Williams). Perfectionnements apportés dans le traitement des minerais de fer, 39. — Perfectionnements dans le chauffage des fours, 42. — Mesure des températures par l'électricité, 326. — Fabrication directe du fer et de l'acier, 521.
- SILVA (R.-D.). Dérivés du diisopropyle, 98, 147, 194.
- Voy. FRIEDEL.
- SINTENIS (F.). Voy. Th. ZINCKE.
- SMITH. Préservation du fer, 527.
- SMITH (Laurence). Préparation du noir de platine, 119.
- SMITH (T.-J.). Gaz pour le chauffage, 141.
- SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE POUR L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS PONSARD. Mode de traitement des minerais, 47.
- SOLVAY (E.). Carbonate et bicarbonate de soude, 479.
- SONSTADT (E.). Pouvoir oxydant de l'iodate de potassium, 22. — Citrate de baryum, 31. — Dosage de l'iode dans les cendres de varechs, etc., 122. — Fabrication du sulfate de potasse pur, 136. — Fabrication d'iodure et de bromure de potassium, 190.
- SPESSI (D.). Voy. ORMEROD.
- SPRINGMUEHL (Ferd.). Bleu d'anthracène, 181.
- STAHLSCHEIDT (C.). Composition des eaux de lavage des marcs de soude oxydés, 277.
- STANFORD (E.-C.-C.). Action du charbon sur les matières azotées, 422.
- STARKOW. Altérations du sang par les dérivés benziniques, la nitro-glycérine, etc., 172.
- STENHOUSE (J.). Dérivés amidés de l'orcine, 367.
- STEPHENS. Sulfate d'ammoniaque, 89.
- STEPHENS (H.) et J. HARVEY. Minerais d'étain, 191.
- STEPHENS (S.-H.) et T. WILLIAMS. Réduction des minerais d'étain, 379.
- STEVENSON (J.), T. CARLILLE et J. STEVENSON. Bichromate de potasse, 575.
- STINGL (J.). Adoucissement des eaux, 374.
- STOECKHARDT (A.). Haricot de Chine, 421.
- STRUVE (H.). Action de l'oxygène actif sur l'acide pyrogallique, 165.
- SURBAYROLES. Extraction du jus de betteraves, 335.
- SUTHERLAND (J.). Fours à puddler, 382.
- SWINDELLS. Voy. H. KENTON.

T

- TAMM (H.). Ferrotungstine, 23. — Dosage du manganèse, 121.
- TANNER. Fabrication du superphosphate de chaux, 139.
- TAVERNIER. Dépôts galvaniques de bronze, 90.
- TAYLOR. Voy. GRAVENSTINE.
- TESSIÉ DU MOTAY. Défécation et décoloration simultanées des jus sucrés, 184. — Fabrication de l'oxygène, 287.
- THOMAS (J.-J.). Voy. HOWSON.
- THOMSEN (J.). Formation et décomposition de l'acide formique, 206. — Formation des acides du soufre, 206. — Basicité et constitution de l'acide périodique, 247.
- TIDY et WOORDMAN. Ammoniaque de l'urine, 173.
- TIEGEL. Action du sang comme ferment, 273.
- TILDESLEY. Application de certaines substances à la production de la fonte malléable, 44.
- TOEPLER. Nettoyage des matières fibreuses, 477.
- TOLLENS (B.). Voy. WAGNER.
- TOMMASI (D.). Combinaison de l'urée avec l'acétyl chloré, 243. — Chloracétanilide et chloracétoluide, 480. — Naphtylacétamide, 530.
- et G. QUESNEVILLE. Action du zinc sur le chlorure d'acétyl, 204.
- TOPSOE (P.). Densité de divers sels, 245.
- TOUAILLON. Procédé de tannage accéléré, 288.
- TRIBE (A.). Précipitation de l'argent par le cuivre, 121.
- Voy. J.-H. GLADSTONE.
- TRONQUAY. Application de l'aniline à la photographie, 429.
- TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE. Réactions des chlorures de bore et de silicium, 248. — Dérivés des oxychlorures de silicium, 255. — Dissolution des gaz dans la fonte, 426, 473. — Transformations allotropiques du phosphore, 448.

TROUETTE. Voy. BÉRENGER-FÉRAUD.
TROUILLET. Extinction de la chaux hydraulique, 240.
TYNDALL. Expérience sur l'eau surchauffée, 114.

U

UBERTIN. Fabrication d'allumettes en bois, 186.
UNGER (C.). Outremer, 85.
UNGERER. Fabrication de pulpe de papier de bois par voie chimique, 285.
URECH (Fr.). Dérivés cyanés de l'acétone, 26. — Acide lacturamique et lactylurée, 307.
— Voy. WISLICENUS.

V

VERSMANN. Voy. FENNER.
VILLE. Fabrication des phosphates, 187.
VINANT (M. de). Teinture en noir d'aniline, 570.
VINCENT (Camille). Mode de production de la méthylamine, 14.
VIOLETTE (H.). Fusion du platine, 39.
VIOLETTE (Ch.). Sucrate de chlorure de potassium, 407.
VOGEL (H.). Sensibilité des sels halogénés d'argent, 363.
VOHL (H.). Essai des mordants de fer, 469.
VOISIN. Four destiné à la cuisson des produits céramiques, 185.

W

WAGNER (R.), et B. TOLLENS. Cyanocarbonate d'allyle, 256.
WALKER. Appareils à épurer le gaz d'éclairage, 285.
WALLACE (J.). Combustion du gaz, 95.
WALLACH (O.). Action de Cy K sur le chloral, 505.
WALZ (J.). Action de l'acide chromique sur l'iode, 121.
WEBER. Piles galvaniques, 239.
WEIDEL (H.). Nicotine, 322.
WEISSKOPF (P.). Gravure sur verre, 374.
WELDON. Production du chlore et régénération du peroxyde de manganèse, 283. — Fabrication de soude, acide chlorhydrique et chlore, 479.

WENZEL (W.). Abiétène, 229.
WERIGO (A.). Azobenzide et ses produits d'addition, 370.
WEST (Grat.). Statistique des volumes des équivalents chimiques, 337. — Observations sur l'ouvrage de M. Gaudin, 544.
WESTERMANN. Brocart sur papier peint, 570.
WHITE. Fabrication du cuir, 332. — Voy. LARKIN.
WICHELHAUS. Phénoquinone, 32.
WIEDEMANN (Eilhard). Indices de réfraction des dérivés sulfurés du carbonate d'éthyle, 551.
WILLIAMS (J. Grév.). Production du furfural, 162.
WILLIAMS (T.). Voy. S.-H. STEPHENS.
WILLM (Ed.). Acétate thallique, 2.
WILLS (T.). Solidification du protoxyde d'azote, 501.
WILSON. Perfectionnements dans les fourneaux à fondre le fer, 42.
WIMMER (Fr.). Minerais de fer titanifère, 137.
WISLICENUS (J.). Synthèse de l'acide hydantoïque, 308. — Acide acrylique, 506.
— et Fr. URECH. Recherches synthétiques sur les acides $C_2H_3(CO.OH)_2$, 306.
WOKINS (W.). Voy. BARNETT.
WOORDMAN. Voy. TIDY.
WRIGHT (C.-R.-A.). Hydrocarbures tétrabiques, 514.
— et E.-L. MAYER. Polymères de la morphine et leurs dérivés, 320.
— Voy. ROBERTS.
WURSTER (C.). Voy. V. MEYER.
WURTZ (Ad.). Densité de vapeur de PCl_5 , 451.
YOUNG (J.). Traitement d'hydrocarbures, 95. — Hydrocarbures du goudron de houille, 95. — Traitement des huiles hydrocarbonnées, 286.
YOUNG (H.) et A. HITT. Purification du gaz d'éclairage, 189. — Acide carbonique, 380.

Y

YVON. Dosage de l'urée, 3.

Z

ZINCKE (Th.). Nouvelle série d'hydrocarbures, 515. — Action du zinc sur un mélange d'hydrocarbures et

de combinaisons halogénées aromatiques, 516.
— et F. SINTENIS. Transformation de la méthanitraniline en phénylène-diamine, 470.

ZININ Oxylépidène et lépidène, 270.

Articles sans noms d'auteurs.

Fabrication de papier imperméable, 138. — Apprêt à la gomme-laque, 231. — Ponceau de fuchsine sur coton, 231. — Bleu Nicholson sur

peaux, 232. — Coloration des bois, 232. — Traitement des résidus des pyrites cuivreuses, 282. — Procédé Monnier pour l'extraction du cuivre, 327. — Mordant d'huile pour couleurs d'aniline, 330. — Bleu d'aniline sur fils et tissus de coton, 330. — Noir sur laine et laine-coton, 378. — Action du gaz sur les plantes, 420. — Application des os comme engrais, 431. — Zingage du fer, 521. — Gris-perle par les violets d'aniline, 571 — Encre d'imprimerie, 571.

ARTICLES BIBLIOGRAPHIQUES. Voy. BIBLIOGRAPHIE, page 592.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME DIX-NEUVIÈME, NOUV. SÉRIE, 1873)

A

ABIÉTÈNE, 229.

ACÉNAPHTÈNE. Préparation; oxydation, 411.

ACÉTATE D'ÉTHYLE. Combinaison avec le brome, 147.

— HEXYLÉNIQUE, 147.

— de MÉTHYLÈNE. Action sur les phénols, etc., 265.

— PYRUVIQUE, 219.

— THALLIQUE. Composition, 2.

ACÉTOCHLORHYDROSE et dérivé nitré, 406.

ACÉTOMONONITROSE (tétra-), 407.

ACÉTONE. Dérivés chlorés, 25, 219, 220. — Acide chloracétonique, 25. — Cyanhydrate de chloracétone, 25. — Dérivés cyanés, 26; diacétone-cyanhydrine, 270. — Bromacétone et dérivés, 303. — Production d'acétone par la glycérine, 455.

ACÉTONES. Synthèse, 411.

ACÉTONITRÉS (dérivés). Leur réduction, 162.

ACÉTONITRILE. Action du chloral, 456.

ACÉTONYLURÉE, 27. Dérivé argentique, 28. Synthèse, 29. Acide acétonyluramique, 28.

ACÉTYLIDE, 204.

ACÉTYLURÉE CHLORÉE, 243.

ACIDES. Sur l'isomérisie des acides héptyliques, 56, 409. — Classification basée sur les propriétés thermiques, 194. — Formation des acides du soufre, 206. — Formation des acides acétoniques, 214. — Acides amidés aromatiques avec radicaux d'alcools, 268. — Recherches synthétiques sur les acides $C^6H^2(COOH)^2$, 306. — Dissolution des hydracides et volume moléculaire des solutions, 351; constitution de ces solutions et réactions inverses, 385. — Voy. ACIDES SULFO-CONJUGUÉS.

ACIDE ACÉTIQUE. Solidification des mélanges d'eau et d'acide, 242, 393.

— ACÉTONYLURAMIQUE, 28.

— ACRYLIQUE. Action de IH_5O7 .

— ALLYLAMIDOBENZOÏQUE (di-), 270.

— AMIDANISIQUE. Action de l'iodure de méthyle, 270.

— AMIDOBENZOÏQUE. Action de l'iodure d'éthyle, 268; — de l'iodure d'allyle, 270.

— AMIDO-ISOBUTYRIQUE dérivé de l'acétonylurée, 29.

— ANTHRAFLAVIQUE, 78.

— ATRACTYLIQUE et son dédoublement, 410.

— BARBITURIQUE. Action du cyanogène, 125.

— BENZHYDROXAMIQUE. Forme cristalline, 512.

— BENZOÏQUE cristallisé, 337, 351. — Action des sulfocyanates, 509. — Acide méthanitré, 511.

— BENZYLIDICARBONIQUE (di-), 50, 105.

— BORIQUE. Emploi pour la gravure sur verre, 573.

— BROMADIPIQUE (di-), 459.

— BROMHYDRIQUE. Chaleur de réaction avec l'eau, 353. — Constitution de sa solution, 385.

— BROMOFUMARIQUE (di-), 464.

— BROMOLACTIQUE (di-), dérivé de l'acide pyruvique. Action du chlore, 103.

— BROMOPYRUVIQUE (di-), 104.

— BROMOSUCCINIQUE (di-). Action du brome, 148. — Acides isomériques, 241; préparation de l'acide *iso*, 481.

— BUTYLSULFURIQUE normal, 311.

— BUTYRIQUE. Caractères physiques, 73. — Acide de fermentation, 308.

— CAMPHORIQUE. Action de l'eau, 290. Pouvoir rotatoire, 530.

— CAPROÏQUE. Recherches de Lieben et Rossi, 312.

— CARBONIQUE liquide, 20. — Variations dans sa production chez l'homme, 273. — Production industrielle, 380, 382.

ACIDE CHLORACÉTIQUE (di-). Nouveau mode de production, 505.

— CHLORACÉTONIQUE (mono-), 25.

— CHLORHYDRIQUE. Chaleur dégagée avec l'eau et volume de la solution, 352. — Constitution de cette solution, 386. — Production industrielle, 479, 480.

— CHLOROSULFURIQUE. Formation, 249.

— CHROMIQUE. Action de l'iode, 121.

— CITRACONIQUE. Action de Fe^2Cl^6 , 257.

— CITRIQUE. Dosage, 123. — Eau de cristallisation, 319.

— CRÉSYLÈNE-DISULFUREUX α et β , 261.

— CYANHYDRIQUE isomère, 454.

— CYANOBUTYRIQUE. Action de la potasse, 306.

— CYANUROMALIQUE, 125.

— DIDÈNE-LACTAMIDIQUE; ses sels, 304. Dérivé nitrosé, 305.

— DIPHÉNIQUE, 167.

— DIPHÉNYLMONOCARBONIQUE, 168.

— DIPHÉNYLSULFUREUX et sels, 565.

— ÉTHYLAMIDOBENZOÏQUE, 269. Action de l'acide nitreux, 269.

— — (di-), 269.

— ÉTYLÈNE-LACTAMIDIQUE. Voy. ACIDE DIDÈNE-LACTAMIDIQUE.

— ÉTHYLÉNOXYPARAMIDOBENZOÏQUE, isomère de la tyrosine, 512.

— ÉTHYLMALONIQUE. Formation, 306; sels, 307.

— ÉTHYLMÉTHYLACÉTIQUE, 385.

— FLUORHYDRIQUE. Conservation et transport, 44.

— FORMIQUE. Formation et décomposition, 206.

— FRANGULIQUE. Préparation, propriétés, dérivés, 323.

— FUMARIQUE et bibromofumarique, dérivés de l'acide pyruvique, 460.

— GALLIQUE. Dérivé formique, 266.

— HEPTYLIQUE normal, 56, 409.

— HYDANTOÏQUE par acide cyanique et glycocolle, 308.

— HYDRUVIQUE, dérivé de l'acide pyruvique, 203.

— HYPOCHLOREUX. Production, 46.

— IODHYDRIQUE. Chaleur de réaction avec l'eau, 355; constitution de sa solution, 385. — Réactions qu'il exerce, 390.

— IODIQUE. Action sur les hyposulfites, 22.

— IODOPROPIONIQUE β dérivé de l'acide acrylique, 507.

— ITACONIQUE. Action de Fe^2Cl^6 , 257. Electrolyse, 258.

— LACTURAMIQUE et ses sels, 307.

— MÉSACONIQUE. Action de Fe^2Cl^6 , 257.

— MÉSOXALIQUE. Essais de synthèse, 212, 214.

ACIDE MÉTATOLUIQUE. Voy. ACIDE TOLUIQUE.

— MÉTHYLAMIDANISIQUE, 270.

— MUCIQUE. Dérivés, 313. — Rech. de *Limpricht*, 458.

— MUCOBROMIQUE, 463.

— MUCONIQUE, 460.

— NAPHTALIQUE, dérivé de l'acé-naphtène, 411.

— NICOTIANIQUE et sels, 322.

— NITRAMIDODRACYLIQUE, 74.

— NITROBENZOÏQUE (*méta*). Formation, 511.

— NITRONAPHTOÏQUE. Réduction, 267.

— NITROPHÉNOLSULFUREUX, 73. — Dérivés substitués, 469.

— NITROPHTALIQUE, 169.

— NITROSODIDÈNE-LACTAMIDIQUE, 305.

— ENANTHYLIQUE et heptylique normal, 56, 409.

— OXYBENZOÏQUE (di-), dérivé de l'acide α crésylène-disulfureux, 262.

— OXYDIPHÉNYLSULFUREUX et DISULFUREUX, 566.

— OXYMALÉIQUE, 482.

— OXYNITRODRACYLIQUE, 75.

— PARATHIONIQUE et sels (*Commalle*), 224. Son existence, 295.

— PÉRIODIQUE. Basicité et constitution, 247, 364.

— PHÉNOLDISULFUREUX. Dérivés bromés et nitrés, 468.

— PHÉNOLSULFUREUX. Action de PCl_5 , 75. — Caractères et dérivés, 466.

— PHÉNYLACÉTIQUE. Action du brome et de CyK , etc., 106.

— PHÉNYLBENZOÏQUE, 518.

— PHÉNYLSUCCINIQUE (di-), 50, 105.

— PHOSPHOREUX. Action de PCl_5 , 49.

— PHOSPHORIQUE. Présence dans les urines normales et pathologiques, 272. — Dosage dans la terre, 422.

— PHOSPHOTUNGSTIQUES, 23.

— PICROTOXIQUE, 419.

— PIVALIQUE, dérivé de la pinacoline, 193.

— PROPIONIQUE. Production par CO , 160.

— PYROGALLIQUE. Action de la quinine, 32. — Action de l'ozone, 165.

— Combin. avec aldéhyde formique, 265.

— PYROMUCIQUE. Rech. de *M. Limpricht*, 460; son isomère, 464.

— PYROPHOSPHORIQUE. Ses sels, 115.

— PYRUVIQUE. Action du brome, 103. — Transformation en acide pyrotartrique, 104. — Acide sulfopyruvique bromé, 105. — Essai de synthèse, 214, 219. — Son éther méthylque, 223. — Action de la baryte, 263.

— RACÉMIQUE. Voy. ACIDE TARTRIQUE.

- ACIDE ROSOLIQUE. Formation, 264, 359.
 — SILICIQUE. Hydratation, 210.
 — SUCCINIQUE. Dérivés bromés, 148, 241, 481.
 — SULFOBENZÉOÏQUE (di-), 262.
 — SULFOCARBAMIQUE. Dérivés, 504.
 — SULFOCARBONIQUE. Dérivés éthérés, 561.
 — SULFOCINNAMIQUE, 317.
 — SULFOCONJUGUÉS. Action de PCl_5 , 75. — du phénol, 466, 469.
 — SULFOQUERCITIQUE et son dédoublement, 30.
 — SULFOVINIQUE. Formation, 295.
 — SULFUREUX. Action sur les sulfures, 21. — Action du chlore sec, 249. — Point d'ébullition, 362. — Action sur la végétation, 420. — Rôle dans la fabrication de l'alcool de grain, 475.
 — SULFURIQUE. Production industrielle, 480.
 — TANNIQUE. Voy. TANNIN.
 — TARTRIQUE. Nature de l'acide synthétique, 50. — Transformation réciproque des divers acides tartriques, 99. — Préparation de l'acide inactif, 101. — Production des acides droit et gauche, en partant de l'éthylène, 194.
 — TÉTRATHIONIQUE. Formation, 22.
 — THIAMYLIQUE et sels, 224.
 — TOLUIQUE. Action du brome sur l'acide α , 106. — Acide *méto*, 260.
 — URAMIDOBACYLIQUE. Dérivés, 74.
 — URIQUE. Dosage, 559.
 — VALÉRIQUE. Caractères physiques, 72. — Son isomère, l'acide pivalique, 193. — Acide éthylméthylacétique, 365.
 — VANADIQUE. Formation et caractères de l'acide *méto*, 501.
 ACIER Voy. FER.
 AFFINITÉ. Influence de l'électricité et de la chaleur, 112.
 AGARIC FÉTIDE. Composition, 419.
 AGLOMÉRÉS. Voy. COMBUSTIBLES.
 ALBUMINOÏDES (Mat.) Décomposition par la baryte, 170. — Falsific. de l'albumine, 568.
 ALCALIS. Emballage, 94. — Chaleur dégagée avec l'eau, 534.
 ALCALIMÉTRIE. Emploi de la lumière monochromatique pour apprécier les changements de couleur du tournesol, 556. — Dosage de la potasse, 557.
 ALCALOÏDES. Leur répartition dans les quinquinas, 50. — Cyanhydrates, 171. — Polymères de la morphine, 320.
 ALCOOL. Recherche de l'eau dans l'alcool, 124; — de l'alcool dans les essences, 230. — Combinaison avec le brome, 147. — Réaction de l'acide sulfurique, 295. — Dosage dans les liqueurs alcooliques, 336. — Rôle de SO_2 dans la fabrication de l'alcool de grain, 475. — Dosage dans le chloroforme, 558.
 ALCOOL nouveau dans le suint de mouton (isocholestérine), 366.
 — ALLYLIQUE. Dérivé cyanoxycarbonique, 257.
 — AMYLIQUE. Dérivé de l'amylène, 309. — Recherche dans l'alcool ordinaire, 329.
 — FURFUROLIQUE, 465.
 — ISOBUTYLIQUE. Dérivés carboniques et sulfocarboniques, 221.
 — MÉTHYLIQUE formé dans la combustion incomplète du gaz des marais, 243; — dans la distillation sèche du formiate de plomb, 481.
 — PINACOLIQUE, 146.
 — PYRUVIQUE. Ses dérivés, 219.
 ALDÉHYDES. Combinaison avec les phénols et avec les hydrocarbures, 264.
 — FORMIQUE. Combinaison avec les phénols, 265; — avec l'acide pyrogallique, 265; — avec l'acide galique, 266.
 — ISOBUTYLIQUE. Polymère, 223.
 ALLIAGES. Dépôt d'alliages de nickel et de fer, 41. — Fondant pour les souder, 45. — Dépôt galvanique d'alliages, 90. — Emploi d'un alliage pour préserver le fer, 527.
 ALLUMETTES, 186.
 ALLYLÈNE dans l'électrolyse de l'acide itaconique, 258.
 ALUMINIUM. Dorure, 287.
 AMALGAME D'AMMONIUM, 119.
 AMIDANTHRAQUINONE (mono-), 414.
 AMIDES. Formation des amides aromatiques, 513.
 AMIDO-BENZINE (di-), formation, 162. — (tri-). Constitution, 77; — éthényltri-amido-benzine, 163. — Formation, 513.
 AMIDO-DIIMIDORCINE, 367; — ses sels, 368.
 AMIDON. Conversion en gomme, 143. — Transformation par le diastase, 171.
 AMINES. Action de HCl (Lauth), 489.
 AMMONIAQUE. Amalgame d'ammonium, 119. — Pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquide, 120. — Ammoniaque de l'urine, 173. — Traitement des eaux ammoniacales, 184, 240, 524. — Dosage dans le gaz, 253.
 AMYLÈNE. Transformation en alcool amylique, 309.

- ANILINE.** Action sur la phénoquinone, 34. — Action sur le sang, 173. — Application à la photographie, 429. — Analyse des mélanges d'aniline et de toluidine, 441. — Action du sodium, 468. — Action de CS_2 , 505. *Voy. COLORANTES. (mat.)*
- ANTHRACÉNAMINE**, 517.
- ANTHRACÈNE.** Hydrocarbure isomérique (phénanthrène), 77, 166. — Production dans la distillation sèche du benzoate de baryum, 164. — Nouvel isomère (Schmidt), 165. — Nitration, 166. — Phosphorescence, 170. — Bleu d'anthracène, 181. — Formation par le benzyle-toluène, 259. — Extrait du goudron, 383.
- ANTHRAPURPURINE**, 519.
- ANTHRAQUINONE** produite dans la préparation de la benzophénone, 130. — Action de la chaux sodée, 413. — Dérivés nitrés, amidés et azoïques, 414. — Constitution, 519.
- ANTIMOINE.** Dosage, 252.
- APPAREIL** à air chaud, 42. — Appareils à boules, 529.
- APPRÊT** à la gomme laque, 231.
- ARGENT.** Argent filiforme, 23. — Précipitation par le cuivre, 121. — Réduction des sels d'argent pour la reproduction des dessins, 281. — Sensibilité des sels halogénés d'argent, 363. — Traitement des minerais, 574.
- ARSENIC.** Dosage volumétrique, 252.
- ASPIRATION.** Appareil d'), 291, 433.
- ATOMES.** Rem. de M. West sur l'architecture du monde des atomes, par M. Gaudin, 544.
- ATRACTYLINÉ**, 410.
- ATROPINE.** Recherche, 560.
- AZOANTHRAQUINONE** (di-), 415.
- AZO BENZIDE.** Combin. avec la benzine, 370. — Produits d'addition, 370.
- AZOTATES.** Essai commercial, 325.
- AZOTE.** Intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation (*Dehérain*), 538.
- B**
- BALISIER.** Utilisation industrielle de ses feuilles, 285.
- BASICITÉ** de l'acide périodique, 247, 364.
- BAUME DU PÉROU.** Essai, 230.
- BENZAMIDE.** Forme cristalline, 512.
- BENZHYDROXYLAMINE** (tri-). Forme, 512.
- BENZILE.** Dérivé dinitré, 316.
- BENZINE.** Dérivés azoïques chlorés, 126. — Action des dérivés benzéniques sur le sang, 172. — Combinaison avec l'aldéhyde formique, 266; — avec le chloral, 237. — Action du potassium, 268. — Action de l'ozone, 408.
- BENZOATE DE BARYUM.** Distillation sèche (anthracène), 164.
- BENZOPHENONE.** Préparation et formation simultanée d'anthraquinone, 130. — Chlorure de benzophénone, 130. — Sulfo benzophénone, 164.
- BENZOYLOXYDIPHÉNYLE**, 565.
- BENZYLE-BENZINE.** *Voy. PHÉNYLMÉTHANE* (di-).
- BENZYLE-TOLUÈNE.** Transformation en anthracène, 259.
- BESSEMER** (Procédé). *Voy. FER.*
- BEURRE.** Conservation, 380.
- BIBLIOGRAPHIE.** Leçons de chimie agricole de M. *Bobierre*, 144. — Cours de Chimie agricole de M. *P.-P. Dehérain*, 191. — Analyse des terres arables; par M. *P. de Gasparin*, 192. Statistique des volumes des équivalents; par M. *Grat. West*, 383. — Architecture du monde des atomes; par M. *M.-Ant. Gaudin*, 384. — Etude sur l'eau des fontaines de Toulouse; par le Dr *Garrigou*, 432.
- BIÈRE.** Fabrication, 186, 189. — Production du malt, 186. — Clarification, 375. — Extrait de houblon, 375.
- BISMUTH.** Recherche par le chalumeau, 122.
- BLANCHIMENT** des mat. textiles, 478.
- BLEU** d'anthracène, 181; — Nicholson pour peaux, 232; — d'aniline sur coton, 330. *Voy. TEINTURE.*
- BOIS.** Action de la vapeur surchauffée, 162. — Coloration des bois, 232. — *Voy. COLORANTES (mat.)*.
- BORATES.** Fabrication; emploi dans la peinture à l'huile, 334. — Phénomènes de doubles décompositions, 344.
- DE SODIUM. Propriétés antiseptiques, 83.
- BRIQUES** réfractaires, 44. — Résistance au feu, 521.
- BROCARD** sur papier peint, 570.
- BROMACÉTONE** (mono-). Préparation, 303. — Action de l'oxyde d'argent, 304.
- BROMAZOBENZIDE** (di-), 371.
- BROME.** Combinaison avec l'éther, 3, 8. — avec l'éther acétique et avec l'alcool, 147.
- BROMONITRÉTHANE**, 215, 456.
- BROMONITRAPHÉNOLS**, 468.
- BROMORÉSQUINONE**, 264.

BROMORÉSORCINE (penta-). Constitution, 263; — action de la chaleur, 264.
BROMURE DE BUTYLÈNE. Préparation, 109.
 — DE CROTONYLÈNE (tétra-). Préparation, 111.
 — DE POTASSIUM. Fabrication, 190.
 — DE PROPYLÈNE. Préparation, 109.
BRONZE. Bronze de platine, 43. — Dépôt galvanique, 90. — Bronze d'aluminium : soudure, 45.
BUTYLIQUES. Combinaisons normales, 311. — Ether, carbonate, tributylamine, acide butylsulfurique, 311.
BUTYLSULFITES, 223.
BUTYLURÉTHANE. Dérivés aromatiques, 221. — Dérivé monosulfuré, 222.
BUTYLANTHATE de potassium, 221. — Ethers butylxanthiques, 222.
BUTYRATE d'éthyle; DE MÉTHYLE. Caractères physiques, 73.

C

CADMIUM. Phosphure, 209.
CALORIMÈTRE. Voy. THERMOCIMIE.
CAPROATES métalliques, 312; — d'éthyle, 313.
CARBONATES. — Phénomènes de double décomposition entre les carbonates alcalins et les sels métalliques, 340. — Décomposition par la chaleur, 345.
 — D'ARGENT. Décomposition par la chaleur, 349.
 — DE BUTYLE normal, 310.
 — D'ÉTHYLE. Indices de réfraction des dérivés sulfurés, 551.
 — DE MAGNÉSIIUM. Action du gypse en présence de NaCl, 251.
 — DE MANGANÈSE. Phénomènes qui accompagnent sa formation et sa décomposition, 339. — Action de la chaleur, 346.
 — DE PLOMB. Décomposition par la chaleur, 350. — Coloration rouge de la céruse, 475.
 — DE POTASSIUM. Amélioration des salins, 139.
 — DE SODIUM. Fabrication, 477, 479. Voy. SOUDE.
CARBONE. Dosage dans l'acier, 123.
CARBONYLE-DISULFODIÉTHYLE, 562.
CARBONYLE-OXSULFODIÉTHYLE, 561.
CARBOSULFOXY-SULFODIÉTHYLE, 562.
CARBOSULFURE DIOXÉTHYLE, 561.
CELLULOSE. Transformations, 476.
CEMENTATION. Voy. FER.
CENDRES. Appareil d'incinération, 138.
CÉRITE. Sels céroso-cériques et poids

atomique des métaux de la cérite, 363.
CÉRUMEN. Composition, 174.
CÉRUSE. Voy. CARBONATE DE PLOMB.
CHALEUR. Propagation dans les cristaux, 337. — Voy. THERMOCIMIE.
 — SPÉCIFIQUE à des températures élevées, 113; — de l'hydrogène occlus, 120.
CHAMPIGNONS. Matière extraite d'un champignon de la Chine, 172. — Agaric fétide, 419.
CHARBON. Action sur les matières azotées, 422.
 — ARTIFICIEL, 94.
 — CHIMIQUE pour impression, 329.
 — D'os très-actif, 375.
CHAUX HYDRAULIQUES. Extinction, 240.
CHLORACÉTANILIDE et **CHLORACÉTO-LUIDE**, 400.
CHLORACÉTONATE d'éthyle, 26.
CHLORACÉTONE (mono-), 25, 219; — son cyanhydrate, 25.
 — (di-) Préparations et propriétés, 220.
CHLORACÉTYLURÉE, 243.
CHLORAL. Dédoublément de son hydrate par la glycérine, 213. — Combinaison avec la benzine, 267. — Action de l'acétonitrile, 456; — du cyanure de potassium : acide dichloracétique, 505.
CHLORATES. Leur préparation par le chlorate d'alumine et leur emploi pour le noir d'aniline, 428.
CHLORAZOXYBENZOL (di-), 126, 128.
CHLORE. Fabrication, 185, 283, 480. — Combinaison avec SO_2 , 249; — avec l'hydrogène, 250.
CHLOROFORME. Formation, 301. — Recherche de l'alcool, 558.
CHLORONITROBENZÈNE. Action de la potasse alcoolique, 126; — du sodium, 127.
CHLOROXYCARBONATE d'isobutyle, 221.
CHLORURES. Densité et forme cristalline de divers chlorures doubles, 246. — Combinaison de divers chlorures avec PCl_5 , 499.
 — D'ACÉTYLE. Action du zinc, 204.
 — D'ARSENIC. Combinaison avec PCl_5 , 499. — Combinaison renfermant AsCl_3 , 499.
 — AUREUX. Préparation, 207.
 — DE BENZOYLE. Action du zinc en présence de la benzine, 516.
 — DE BENZOPHÉNONE, 130.
 — DE BENZYLÈNE. Action du mercure-phényle, 129.
 — DE BORE. Réaction de SO_2 , 248. — Action sur la porcelaine, 248.
 — BUTYLIQUE tertiaire dérivé de l'isobutylène, 309.

- CHLORURE DE CHAUX. Composition (Kolb), 35.
 — DE CHROME. Combinaison avec PCl_5 , 501.
 — DE GLUCINUM ET DE MERCURE, 499.
 — DE MOLTÉDÈNE. Combinaison avec PCl_5 , 500.
 — DE NAPHTALINE (tétr-), 396.
 — D'OXÉTHYLOXALYLE, 211.
 — DE PHOSPHORE (per-). Densité de vapeur, 451. — Combinaison avec d'autres chlorures, 499.
 — — (tri-). Action sur $\text{P}(\text{OH})_3$, 49.
 — DE SILICIUM. Action sur la porcelaine, etc., au rouge, 249.
 — DE SOUFRE (tétr-), 117.
 — DE SULFURYLE. Préparation, 248.
 — DE TUNGSTÈNE. Combinaison avec PCl_5 , 501.
 — D'URANE. Combinaison avec PCl_5 , 501.
 CHOLESTÉRIQUE. Son état dans le sang; existence d'un isomère, 366.
 CHROMATES ALCALES. Fabrication, 573.
 — Régénération des bains de teinture, 575.
 — FERRIQUE basique ou *Sidérine*, 182.
 — DE GLUCINUM, 498.
 CRYSTOËME. Phosphorescence, 170.
 CRYSOQUINONE. Action de la chaux sodée, 414.
 CIMENT. Fabrication, 527.
 CINCHONINE. Pouvoir rotatoire dans ses dissolutions, 554. — Solubilité dans des mélanges d'alcool et de chloroforme, 558.
 CIRE. Falsifications, 184.
 CITRAMÉTHANE, 319.
 CITRATE DE BARYUM, 31; — D'ÉTHYLE, 319.
 COLORANTES (Matières). Leur extraction de la garance et préparation d'autres matières tinctoriales, 92. — Bleu d'anthracène, 181. — Extraction des matières colorantes des bois de Santal et autres, 183. — Lac-dye, 189. — Granat-puce, 190. — Essai des couleurs d'aniline, 234. — Noir d'aniline, 235, 428, 437. — Charbon pour impression, 329. — Fuchsine sans arsenic, 329, 503. — Nouveau rouge d'aniline, 475. *Voy.*
 COULEURS, INDIGO, TEXTURES ET IMPRESSION.
 COMBUSTIBLES. Charbon artificiel, 94. — Emploi des escarbilles fines, etc., 140. — Méthodes pour économiser le combustible, 142. — Agglomérés de coke, 183. — Emploi des hydrocarbures (Appareils), 239, 276. — *Voy.*
 FOURNEAUX.
 CONICINE. Synthèse, 408. — Propriétés et préparation de la base artificielle (paraconicine), 404. — Constitution, 405. — Paradamicine, 406.
 CONSERVATION des liquides tels que FAH, 44, 94; — des légumes, 45; — des matières animales par le borax, 83; — par le silicate de soude, 84; — par acétates alcalins et par le vide, 143; — par les graisses, 189; — par les sels de chaux, 239. — Salaison des viandes, 240. — Conservation du beurre, 399.
 CORALLINE. Produits contenus dans les eaux-mères, 224.
 COULEURS. Couleurs vitrifiables en pâte, 91. — *Sidérine*, 182. — Tubes et enveloppes pour couleurs vitrifiables, 237.
 CRÉSYLCHLORACÉTANILIDE, 409.
 CROTONYLENE. Production par le pétrole, 111. — Sa présence dans les liquides du gaz comprimé, 145. — Formation dans l'action de l'acide formique sur l'érythrite, 145.
 CUIR. *Voy.* PEAUX.
 CUIVRE. Traitement des cuivres bruts, 41. — Procédé *Moanier*, 327. — Procédé *Hunt et Douglas*, 328. — Purification, 575.
 CUMÈNE des huiles de houille, 436.
 CURCUMINE. Préparation et réaction, 318; — Rosocyanine, 319.
 CYANHYDRATES D'ALCALOÏDES, 171.
 — DE CHLORACÉTONE, 25.
 CYANHYDRINE de la diacétone, 27.
 CYANOMALONITURÉE, 125.
 CYANOXYCARBONATE D'ÉTHYLE, 211. — D'ALLYLE, 256.
 CYMÈNE des huiles de houille et dérivé binitré, 435. — Cymène des essences de muscade et d'orange, 515.

D

- DÉCOMPOSITIONS (doubles). Recherches de M. *Jostin*, 339.
 DENSITÉ et poids moléculaire de divers sels, 245. — Densité de vapeur de PCl_5 (Wurtz), 431.
 DÉSINFECTANTS, 525.
 DÉSORYTHREZOLINE. Réduction, 317.
 DESSINS. Reproduction, 281.
 DEXTRENE. Réaction et essai, 457.
 DIASTASE. Action sur l'amidon, 171.
 DUTYNE dans la pyromorphite, 23.
 DIGITALINE amorphe et cristallisée (*Nativelle*) digitaléine, 416; Recherche, 500.
 DIISOPROPYLE. Chloruration, 99. — Action de l'acétate d'argent sur le dérivé bibromé, 147.

DILATOMÈTRE. Appareil pour doser l'alcool, 336.
 DIPHÉNYLE. Rech. de Engelhardt et Latschinoff, 565.
 DIPHÉNYLÉNACÉTONE, 168. — Action de la poudre de zinc, 564.
 DISSOCIATION de HgO , 450.
 DISTILLATION des matières végétales et animales, 92. — Appareil distillatoire, 191. — pour les combustibles, etc, 573.
 DORURE de l'aluminium, 287.
 DYNAMITE. Dosage de la nitroglycérine, 496.

E

EAU. Influence des agents physiques sur sa décomposition, 112. — Expériences sur l'eau surchauffée, 114. — Oxygène dissous dans les eaux, 208. — Adoucissement des eaux par la chaux, 374.
 — D'ÉGOUTS, etc Traitement pour ammoniacque, 184, 240. — Clarification et filtration 524, 528.
 ÉBULLITION des composés homologues, 114.
 ELECTROCHIMIE. Action d'un couple Cd-Cu sur le sulfate de cadmium, 20. — Dépôt de bronze et autres alliages, 90. — Electrolyse de l'eau, 112. — Voy. NICKELISATION.
 EMAUX en pâte, 91.
 ENCRE Delidon à copier, 141. — Encre d'imprimerie, 571.
 ENDUIT sous-marin, 46.
 ENGRAIS. Fabrication d'engrais et production d'ammoniacque, 95, 184, 240. — Engrais artificiels, 139, 142, 237, 381. — Emploi de résidus sans valeur, 236. — Engrais humain desséché, 237. — Application des os à la production d'engrais, 431. — Voy. PHOSPHATES.
 ERYTHRITE. Distillation avec acide formique, 2, 145.
 ESCULANE. Extraction, 35.
 ESSENCES Recherche de l'alcool, 230; — de l'eau, 318.
 — DE MOUTARDE Rech. de CS^e, 559.
 — DE MUSCADE et D'ORANGE. Distillation fractionnée, 514.
 — DE TÉRÉBENTHINE. Epuration, 239.
 ETAIN. Extraction du fer-blanc, 333, 576. — Réduction de ses minerais, 379.
 ETHÉNYLE-DIAMIDOTOLUÈNE, etc. 162.
 ETHER. Combin. avec le brome, 3, 8.

Propriétés, réactions et constitution de l'éther bromuré, 12. — Recherche de l'eau, 124. — Action de diverses substances, 300.
 — BUTYLIQUE normal, 310.
 — PHÉNIQUE comme désinfectant, 525.
 ETHYLAMYLE. Préparation et caractères, 507.
 ETHYLÈNE. Action de l'ozone, 409.
 ETHYLTRIMÉTHYLMÉTHANE, 312.
 EXPLOSIFS (composés), 96, 334. — Considérations thermiques, 443. — Analyse des dynamites, 496.

F

FER. Production directe de fer et d'acier à l'aide des minerais, 39 (*Siemens*), 521. — Puddlage. 42, 141, 143, 191, 379, 380, 382, 576. — Perfectionnements dans la fabrication, 35. — Cémentation, 44. — Traitement général des minerais, 47. — Procédé Bessemer, 87, 88. — Fabrication de fer et d'acier, 94, 190, 380, 480, 524, 574. — Dosage du carbone, 123. — Minerais titanifères, 137. — Dosage du manganèse, 253. — Nouveau procédé de fabrication de l'acier, 276. — Fabrication des sels de fer cristallisés, 331. — Dissolution des gaz dans le fer et l'acier (*Troost et Hautefeuille*), 426, 473. — Zingage du fer, 521. — Préservation du fer par un alliage de zinc et d'étain, 531.
 FER-BLANC. Fabrication, 42. — Utilisation des déchets, 333, 576.
 — MÉTÉORIQUE. Action du vide, 23.
 FERMENTATIONS. Fermentation alcoolique de la levure, 80. — Action du phénol, 83. — Propriétés antifermentescibles du borate de soude, 83. — du silicate, 84. — Fermentation des fruits, 176. — Ferments non organisés (*Huefner*), 225. — Ferment pancréatique, 225. — Ferment susceptible de digérer la fibrine, 227. Influence des sels de potasse sur le ferment alcoolique, 228. — Action du sang comme ferment, 273.
 FERROTUNGSTINE, 23.
 FIBRINE. Sa digestion, 227.
 FIBROÏNE. Sa teinture et sa combinaison avec H^2SO_4 , 447.
 FICHTÉLITE, 35.
 FILASSE. Préparation, 238.
 FLUORURES. Densité et forme cristalline de divers fluorures doubles, 246.

FLUORURES DE BORE et de SILICIUM. Action sur la porcelaine, etc., 249.

FONDANT pour souder les métaux, 45.

FOURS Construction et chauffage, 41, 42, 142. — Fours à réverbère au gaz, à chaleur régénérée, 88. — Haut-fourneau pour la réduction des oxydes, 93. — Emploi du gaz comme combustible, 95. — Fours à double foyer pour incinérer les varechs, 138. — Fours à puddler, 141, 143, 237, 380, 382, 574, 576. — Fours à pain, 143. — Fours pour la cuisson des pâtes céramiques, 185. — Fours pour la verrerie, 382, 525. — Fours pour la calcination du calcaire et des minerais, 573.

FRANGULINE ET ACIDE FRANGULIQUE, 323.

FROID. Appareil réfrigérant, 240.

FRUITS. Leur fermentation, 176.

FUCHSINE. Voy. COLORANTES (mat.) et TEINTURE.

FURFUROL. Production par le bois et la vapeur d'eau, 162. — Alcool furfurolique, 465.

FUSÉES de mines, 237.

G

GARANCE. Extraction de la matière colorante, 92.

GAZ. Dissolution par le fer, la fonte et l'acier, 426, 473.

GAZ D'ÉCLAIRAGE. Emploi comme combustible, 95, 141, 276. — Eaux du distillation de la houille, 131, 381. — Fabrication et épuration, 141, 184, 189, 285, 376, 382, 477, 527, 573, 575, 576. — Produits de condensation du gaz comprimé, 145. — Produits du gaz de la houille, du bois, etc., 240. — Dosage de AzH^3 dans le gaz, 253. — Production par les hydrocarbures, 331, 524. — Purification de la glycérine des compteurs à gaz, 376. — Séparation du sulfure de carbone, 376.

GÉLATINE. Solubilité dans le sucrate de chaux, 133. — Teinture en rouge, 182.

GLACES. Platinage aurifère, 572.

GLUCINIUM. Ses combinaisons (Atterberg), 497.

GLUCOSE. Fabrication, 89. — Dérivé acétonitré, 406.

GLYCÉRINE. Fabrication, 90. — Purification, 376. — Transformation en acétone, 465. — Essai de la glycérine commerciale, 493.

GLYCOCOLLE. Action de l'acide cyanique, 338.

GLYCOLAMIDODIURAMIDE (di-), 212.

GLYCOLAMIDOTRIURAMIDE (tri-), 213.

GLYCOL NAPHTHYDRÉNIQUE, 98. — Dérivés, 396.

GOUDRON. Mise en valeur des goudrons acides du gaz, 185. — Traitement pour sulfate d'ammoniaque, 333. — Voy. HYDROCARBURES.

GRAS (corps). Durcissement, 46. — Graisses pour machines, 478. — Traitement des eaux grasses du lavage des laines et leur utilisation, 572.

GRAVURE sur verre, par acide borique, 573.

GYPSE. Voy. SULFATE DE CALCIUM.

H

HARICOT de la Chine, 421.

HEPTYLIQUE (combinaisons) Heptylates normaux, 59; — Heptanes; éthylallyle, 509; heptane du pétrole, 509.

HESPÉRIDÈNE. Extraction et caractères, 514.

HEXYLIQUES (combinaisons). Identité des dérivés de la mannite et de la dulcité, 311. — Nouvel hexane, 312.

HOUBLON (extrait de), 375.

HOUILLE. Présence du chlore dans la houille, 131. — Altération à l'air, 180. — Présence du phosphore dans les cendres, 281.

HUILES. Extraction des eaux des savonneries, 96. — Blanchiment, 134. — Traitement des fonds d'huiles, 185. — Extraction, 191, 480. — Propriétés et caractères des diverses huiles, 376.

— ESSENTIELLES Voy. ESSENCES.

— DE HOUILLE Voy. HYDROCARBURES.

— DE PARAFFINE, 188.

HUMIQUES (composés) absorbés par les plantes, 421.

HYDANTOÏNE. Formation par la bromacétylurée, 212.

HYDRATE DE CHLORAL. Voy. CHLORAL.

— DE GLUCINIUM, 497.

— SILICIQUE, 210.

HYDROBROMAZOBENZIDE, 371.

HYDROCARBURES. Action de l'iode, 3, 51. — Isomères de l'anthracène, 77, 165, 166. — Huiles de paraffine et de houille, 95. — Hydrocarbures $C_{22}H_{44}$ et $C_{24}H_{50}$ produits par l'action de la chaleur sur les hydrocarbures saturés du pétrole, 109. —

H. contenus dans les produits de condensation du gaz comprimé, 145. — Nouvel hydrocarbure, l'abiétène, 229. — Emploi des hydrocarbures comme combustible, 239. — Carburés térébiques, 242, 514. — Combinaison avec les aldéhydes, 264. — Emploi pour la fabrication du gaz, 331. Recherches sur les huiles de houille (*Rommier*), 434. — Hydrocarbures des essences de muscade et d'orange, 514. — Nouvelle série de carbures formés en même temps que le diphénylméthane, 515. — Action du zinc sur les carbures mélangés de combinaisons halogénées aromatiques, 516. — Huiles minérales (*Joffre*), 547. — Hydroc. dér. de la diphénylénacétone, 564. — Purific. des huiles de naphte et de goudron, 575.

HYDROGÈNE. Chaleur spécifique de H occlus dans le palladium, 120. — Hydrogène pour chauffage, 188.

HYDROSULFITE DE SODIUM. Emploi comme réactif, 152, 208, 241.

HYOSCIAMINE, 323.

HYOSULFATE DE GLUCINIUM, 498.

HYOSULFITE DE SODIUM. Action de l'acide iodique, 22.

I

IMPERMÉABILISATION, 138, 287, 528.

IMPRESSION. Voy. TEINTURE.

INDIGO. Impression et teinture, 2, 44. — Dissolvants, 183.

IODATE DE POTASSIUM. Action oxydante, 22; — de GLUCINIUM, 499.

IODE. Action sur les hydrocarbures (benzine, toluène), 3, 51. — Action sur l'acide chromique, 121. — Dosage dans les cendres, les eaux, etc., 122. — Recherches dans les phosphates naturels, 280. — Dosage en présence de chlore et de brome, 557.

IODURES. Densité et forme cristalline de divers iodures doubles, 245.

— D'ALLYLE. Action sur l'acide amidobenzoïque, 270.

— D'ÉTHYLE. Action sur l'acide amidobenzoïque, 268. — Action d'un couple zinc-cuivre, 552.

— DE MÉTHYLE. Action sur l'acide amidanisque, 270.

— DE MÉTHYLÈNE. Préparation; réactions, 263.

— DE POTASSIUM. Fabrication, 190.

ISOBUTYLÈNE. Transformation en chlorure tertiaire, 309.

ISOBUTYLIQUES (combinaison). Dérivés carboniques et sulfocarboniques, 221. — Aldéhyde isobutylique, 223.

ISOMORPHISME des sulfates alcalino-terreux, 208.

ISORCINE, 262.

ISURÉTINE. Forme cristalline, 512.

IVOIRE. Teinture en rouge, 182.

K, L

KIESÉRITE. Propriétés et applications, 37.

LAC-DYE. Emploi, 189.

LACTYLURÉE, 307.

LAINE. Procédé pour donner du brillant, 333.

LAQUE à l'oléate d'alumine, 133.

LARMES BATAVIQUES, 425.

LEADHILLITE. Gisement, 17.

LEPIDÈNE. Action de PCl_5 , 271.

LEVURE. Voy. FERMENTATIONS.

LIGNITES. Distillation, 567.

LUMIÈRE. Sensibilité des sels d'argent, 363.

M

MAGNÉSIE. Application à la production du phosphate ammoniaco-magnésien, 90. — Extraction et applications, 478.

MANGANÈSE. Dosage, 121; — dans les sols et les végétaux, 177; — dans les fers, 253.

MANNITE. Ethers chlorhydriques et bromhydriques, 199. Mannite dichlorhydrique, 200; — dibromhydrique, 202. Mannitane chlorhydrique, 201; — dibromhydrique, 203.

MERCURE. Élimination de l'économie, 274.

MERCURE-PHÉNYLE. Action du chlorure de benzylène, 129.

MERCURE-PROPYLE, 302.

MÉSITYLÈNE. Combinaison avec l'aldéhyde formique, 266. — Présence dans le goudron de houille, 435.

MÉSITYLMÉTHANE (di-), 266.

MÉTAUX. Dépôts d'alliages de nickel et de fer, 41 (Voy. NICKELISATION). — Appareil pour leur réduction et leur fusion, 89. — Séparation de leurs minerais, 379.

MÉTHYLAMINE. Présence dans l'acide pyroligneux, 14; — dans l'alcool méthylique, 16.

MÉTHYLANILINE. Action de HCl, 490.
— (di-) Dérivés chlorés, 34.
MÉTHYLTOLUIDINE. Action de HCl, 491.
MINÉRAIS. Traitement général, 47. —
Appareil pour leur réduction et
leur fusion, 89, 379, 381, 573. —
Minerais de fer titanifère, 137. —
Broyage, 191. — Essai des minerais
de plomb, 556. — Traitement des
minerais d'argent, 574.
MOLYBDÈNE. Molybdate d'ammonium,
251; — de glucinium, 499. — Com-
binaison du chlorure avec PCl_3 , 500.
MORDANTS. Voy. TEINTURE.
MORPHINE. Recherche, 124. Ses poly-
mères, 320.
MUCANILIDE, 314.
MUCATE D'ANILINE, 313; sa distillation,
315 — de TOLUIDINE, 316.
MUCOTOLUIDE, 316.
MYRISTICÈNE. Extraction et réactions,
515.

N

NAPHTALIQUES (combinaisons). Glycol
naphthyrénique, 98, 396. — Dérivés
nitrés, 168. — Réduction de l'acide
nitronaphtoïque, 267. — Action du
bromure d'éthyle sur la naphthaline
potassée, 268. — Hydrogénation du
composé $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2(\text{OH})_2$, dérivé du
tétrachlorure de naphthaline, 396.
— Acide naphthalique, 411. — Syn-
thèse de la naphthaline, 412.
NAPHTYLPHÉNYLACÉTONE. Synthèse,
411.
NICKELISATION, 41, 119.
NICOTINE. Acide nicotianique et ses
sels, 322.
NITRACÉTAMIDOBENZÈNE. Réduction,
162.
NITRACÉTAMIDOTOLUÈNE. Réduction,
163.
NITRACÉTAMIDOOXYLÈNE. Réduction,
163.
NITRANILINE (méta). Transformation en
phénylène-diamine, 470.
NITRANISOL. Action de AzH_3 , 76.
NITRANTHRAQUINONE (mono), 414. Ac-
tion de H_2SO_4 , 415.
NITRÉS (composés). Action de AzH_3 , 76.
— Composés nitrés de la série
grasse, 214, 216, 303, 456. — Tableau
des dérivés sodonitrés de cette série,
217. — Dérivés binitrés des homo-
logues de la benzine, 434.
NITRÉTHANE. Dérivé monobromé; 215,
456. Dérivé bibromé, 457.

NITRIFICATION de la terre végétale, 178.
NITROBENZÈLE (di), 316.
NITROBENZÈNE. Action sur le sang, 172.
NITROBROMOPHÉNOLS, 467.
NITROGLYCÉRINE. Action sur le sang,
173. — Dosage dans la dynamite,
496.
NITROMÉTHANE. Combinaison sodique,
214; — mercurique, 215.
NITRONAPHTALINES. Recherches de
M. Aguiar, 168. Acide nitrophthal-
ique, 169.
NITROXYDIPHÉNYLE, 566.
NITROPAPANE normal, 216; pseudo-
nitropopane, 217, 303.
NITROLULÈNE. Recherches de M. Ro-
sensstiehl, 470.
NOIR D'ANILINE. Voy. COLORANTES
(mat.) et TEINTURE.
— ANIMAL. Emploi et revivification,
47. — Noir très actif, 375.
— de PLATINE. Préparation, 119.

O

OLÉATE D'ALUMINE, 133.
OR. Préparation de AuCl , 207. — Mal-
léabilité, 428.
ORCINE. Son isomère, l' α isorcine, 262.
— Dérivés amidés, 367.
OS. Emploi pour engrais, 431.
OUTREMER. Constitution, 85, 476.
OXAMÉTHANE. Action de PCl_3 , 211.
OXANTRAQUINONE, 78.
OXYCHLORURE de MAGNÉSIUM, 250.
— de SILICIUM. Action de l'alcool sur
ces composés, 255.
OXYDES. Réduction, 93.
— D'AZOTE (proto). Solidification, 501.
— de CARBONE. Transformation en
acide propionique, 160.
— de MANGANÈSE (pér) Régénération,
283.
— de MERCURE. Dissociation, 450.
OXYGÈNE. Dosage par hydrosulfite,
153; — quantité dissoute dans les
eaux, 208. — Dosage dans le sang,
241. — Fabrication, 287. — Son ac-
tivité provoquée par les oxydations
lentes, 408.
OXYLÉPIDÈNE. Ses variétés et ses dé-
rivés, 270.
OXYSULFOCARBONATE de BUTYLE (di-),
222.
OZOBNÉZINE, 409.
OZONE. Action sur l'acide pyrogallique,
165; — sur les matières animales,
174. — Réactions, 363. — Prod. par
les oxydations lentes, 408. — Action

sur les composés organiques (benzine, éthylène, etc.), 408.

P

PACHYMOSE, mat. extraite d'un champignon, 172.

PAIN (Four à), 143.

PANCRÉAS. Son principe actif, 225.

PAPIER. Papier imperméable, 138, 582, — fabrication chimique de pulpe à papier de bois, 285. — Papier feutre japonais, 378. — Papier et carton tannés, 478.

PARACONICINE. Voy. CONICINE.

PARAFFINE. Huiles de paraffine, 188. — Coloration en noir, 280. — Emploi comme imperméabilisateur, 287.

PEAUX. Teinture en bleu, 232. — Tannage accéléré, 288. — Perfectionnement dans la fabrication du cuir, 332.

PEINTURE. Emploi des borates, 334.

PÉTROLE. Épaississement, 86. — Action de la chaleur rouge, 114, 147. — Lavage et purification, 142. — Eprouvette d'inflammation, 526.

PHÉNANTHRAQUINONE. Action de la chaux sodée, 413.

PHÉNANTHRÈNE, isomère de l'anthracène (*Graebe*), 77; (*Ostermayer et Fittig*), 166. — Propriétés, 167. — Oxydation : acide diphénique, 167. — Synthèse (*Graebe*), 518; — Recherches de *M. Fittig*, 518.

PHÉNOL. Influence sur la putréfaction et la fermentation, 82, 83. — Dérivés bromonitrés, 468; — sulfoconjugués substitués, 468.

PHÉNOLS. Action sur les quinones, 33. — Combinaison avec l'aldéhyde formique, 265.

PHÉNOQUINONE et combinaison analogues, 82.

PHÉNYLACÉTONE. Action de la potasse, 518.

PHÉNYLBUTYLÈNE. Synthèse, 258.

PHÉNYLBUTYLURÉTHANE, 221. Dérivé mono-sulfuré, 222.

PHÉNYLCHLORACÉTANILIDE, 400.

PHÉNYLÈNE-DIAMINE dérivée de la méthanitraniline, 470.

PHÉNYLMÉTHANE(d^4)Hydrocarbures qui se forment dans sa préparation, 515. — (tri^4) Préparation et propriétés, 120. PHÉNYLPYRROL, 315.

PHLOROGUCINE. Tannin sulfuré qui en dérive, 360.

PHOSPHATES. Pyrophosphates, 115. Phénomènes de double décomposition,

344. — Présence de l'iode dans les phosphates calcaires, 280.

PHOSPHATES (pour engrais). Fabrication du phosphate ammoniaco-magnésien, 90. — Fabrication des phosphates et superphosphates, 92, 96, 139, 187, 380, 381.

PHOSPHORE. Composé P_4OH , 49; — P_2H_3O , 148. — Fabrication, 183, 578. — Action sur les solutions métalliques, 209. — Présence dans les cendres de la houille, 281. — Transformations allotropiques, 448.

PHOSPHORESCENCE de l'anthracène et du chrysogène, 170.

PHOSPHURES. Modes de production, 209, 361. — Phosphures de cadmium, 209, 361; — de zinc, 361.

PHOTOGRAPHIE. Application de l'aniline, 429.

PICRATE D'AMMONIUM, succédané de la quinine, 175.

PICROTOXINE. Composition, etc., 418.

PIERRES. Pierres artificielles, 143, 186, 379. — Résistance au feu des pierres employées dans les constructions, 520. — Durcissement des pierres, briques, etc., 526. — Cuisson de la pierre à chaux, 573.

PILES. Perfectionnements, 239. — Pile au chlorure d'argent de Gaiffe, 526.

PINACOLINE. Hydrogénation, 98, 146. — Acide $C_{11}H_{10}O_3$ produit par son oxydation, 193.

PINACONE. Action des chlorures de phosphore, 98. Préparation, 289.

PLATINAGE aurifère des glaces, 572.

PLATINE. Fusion, 39. — Bronze de platine, 43. — Préparation du noir de platine, 119.

PLOMB. — Impuretés du plomb du commerce, 521. — Essai de ses minéraux, 556.

PLUMES. Teinture en rouge, 182; — en noir, 525.

POMPE pneumatique à eau, 291, 433.

POTASSE. Préparation industrielle, 187, 479, 480. — Chaleur dégagée avec l'eau, 531. — Voy. ALCALIMÉTRIE.

POTERIES. Four pour pâtes céramiques, 185. — Coloration pourpre, 230.

POURPRE DE CASSIUS. Constitution (*Debray*), 38.

PROPYLIQUES (combin.). Dérivé nitré du propane, 217, 303. — Sulfure de propyle, 301. — Dérivés métalliques (stanpropyle, mercure-propyle, etc.), 302. — Voy. DIISOPROPYLE.

PUDDLAGE. Voy. FER et FOURS.

PURPUREGALLINE, 33. Production par oxydation directe de l'acide pyrogallique, 165.

PUTRÉFACTION. Pouvoir antiseptique de diverses substances, 81; — des borates, 83; — du phénol, 83; — du silicate de soude, 84.

PYRITES. Traitement des résidus des pyrites cuivreuses, 282.

PYROGALLOQUINONE, 32.

PYROPHOSPHATES MÉTALLIQUES, 115.

PYRUVATE DE MÉTHYLE, 223.

Q

QUERCITE. Dédoublément de l'acide sulfoquercitique, 30.

QUININE. Recherche, 124.

QUINONE. Action de l'acide pyrogallique, 32; — des autres phénols, 33; — du thiophénol, 34. — Action de la chaux sodée sur les quinones, 412.

QUINQUINAS. Répartition des alcaloïdes dans les diverses parties des écorces, 51. — Application de quinquina rouge sur toile, 527.

R

RÉFRACTION (indices de) des dérivés sulfurés de carbonate d'éthyle, 551.

RÉSINES. Purification, 188.

RÉSORCINE. Constitution de la pentabromorésorcline, 263.

ROSOCYANINE du curcuma, 319.

ROSOLATE DE CALCIUM. Formation, 264.

ROTATOIRE (pouvoir). Synthèse de matières organiques douées de pouvoir rotatoire (*Jungfleisch*), 194. — Pouvoir rotatoire des acides camphoriques, 530. — Influence des dissolvants inactifs, 553.

S

SALAISSON des viandes, 240.

SANG. Altérations par les corps benzéniques, la nitroglycérine, les acides azotique et sulfurique, 173. — Dosage de l'oxygène, 241. — Action du sang comme ferment, 273. — Moyen de reconnaître le sang, 275.

SANTONINE. Recherches de M. de Saint-Martin, 80. — SANTONOL, 80.

SAVON. Extraction de l'huile des eaux des savonneries, 96. — Analyse,

132. — Savon sans alcali caustique, 181. — Savon soluble à l'eau de mer, 184.

SCHISTES ALUMINEUX. Traitement, 94.

SELS. Densité et forme cristalline de divers sels, 245. — Eaux-mères des marais salants, 287. — Emploi de la magnésie et de la silice dans le traitement des sels minéraux, 331. — Doubles décompositions salines, 338. — Action de la chaleur sur les carbonates, 345.

SÉLÉNATES. Densité et forme cristalline, 246; — DE GLUCINIUM, 498.

SÉLENITE DE GLUCINIUM, 498.

SIDÉRINE (chromate ferreux), 183.

SILICATES D'ÉTHYLE correspondant aux divers oxychlorures de silicium, 235.

— Action de AzH_3 sur ces éthers, 256.

— DE MÉTHYLE. Action du zinc-éthyle, 254.

— DE SODIUM. Propriétés antifermmentescibles, 84.

SILICOPROPIONATE DE MÉTHYLE (ortho-), 254.

SIROPS. Voy. SUCRE.

SOIE. Régénération, 285. — Fibroïne de la soie, 447.

SOL. Dosage du manganèse, 177. — Nitrication de la terre végétale, 178. Dosage de l'acide phosphorique, 422.

SOLUTIONS. Transpiration des solutions salines, 112. — Statique de ces solutions, 156. — Solutions des hydracides, 351, 385.

SOUDE. Production industrielle, 187, 479. — Régénération du soufre des marcs de soude, 277. — Fabrication de la soude caustique, 325. — Chaleur dégagée avec l'eau, 536.

SOUFRE. Sa régénération des marcs de soude, 277. — Rôle dans la teinture en vert d'aniline, 401. — Son influence sur les indices de réfraction, 551.

SPARADRAPINE, 527.

SPECTRE. Activité chimique, 451.

STANPROPYLE, 302.

STATISTIQUE des volumes moléculaires, 337.

STÉARINE. Coloration en noir, 280.

SUBÉRATE D'ÉTHYLE. Synthèse, 365.

SUCRATE DE CHAUX. Pouvoir dissolvant de la gélatine, 133.

— DE KCl, 289, 407.

SUCRE. Dosage par les liqueurs cupriques, 254. — Combinaison avec KCl, 289, 407.

SUCRE (fabrication). Clarification et purification des sirops dans les raffineries, 89. — Blanchiment des

produits saccharifères, 91. — Augmentation de 20 % dans la fabrication 91. — Traitement des jus sucrés, 93, 187, 239, 382. — Défécation et décoloration des jus sucrés, 181. — Fabrication, 187, 239, 380. — Appareil à air comprimé pour extraire le jus de betterave, 335. — Rendement des sucres indigènes en sucre raffiné, 476. — *Voy. GLUCOSE.*

SUCRES. Sucre dérivé de l'acide sulfocercitique, 30. — Combinaison du sucre de raisin avec NaCl, 31. — Recherche des sucres de raisin et de lait, 328.

SUCROCARBONATES DE CHAUX, 65.

SUIF. Traitement, 140.

SUINT. Composition, 366.

SULFATES ALCALINO-TERREUX. Isomorphisme, 208.

— **ALUMINIQUE.** Fabrication, 380.

— **D'AMMONIUM.** Fabrication par l'urine, 89; — par les goudrons de gaz, 333.

— **DE CADMIUM.** Action d'un couple CuCd, 20.

— **DE CALCIUM.** Action du carbonate de magnésium, 251.

— **FERREUX.** Composition du sel précipité par l'alcool, 250. — Sulfates doubles, 250. — Fabrication, 331, 380.

— **DE GLUCINIUM** et sulfates doubles, 497.

— **DE MAGNÉSIUM (Kiesérite)** Applications, 37.

— **DE PLOMB.** Gisement, 17.

— **DE POTASSIUM.** Fabrication, 136, 185.

— **DE SODIUM.** Fabrication, 94, 185. — Transformation en carbonate, 477.

SULFHYDRATE DE BUTYLE, 222.

SULFITE DE GLUCINIUM, 498.

SULPHOBENZOPHÉNONE, 164.

SULFOCARBONYLE-SULFODIÉTHYLE, 562. **SULFOCYANATES.** Action sur l'acide benzoïque, 509.

SULFOVINATES. Formation, 295.

SULFOZONE, 421.

SULFURES. Action de SO_2 sur les sulfures insolubles, 21.

— **DE CARBONE.** Sa séparation du gaz, 376. — Dérivés produits par l'ammoniaque et par l'aniline, 504. — Recherche dans l'essence de moutarde, 559.

— **DE PROPYLE,** 301.

SUPERPHOSPHATES. *Voy. PHOSPHATES.*

T

TABAC. Préparation, 143. — Action toxique de la fumée, 275.

TANNAGE, 288, 332.

TANNIN. Compos. et constit., 563.

TANNIN SULFURÉ dérivé de la phloroglucine, 369.

TEINTURE ET IMPRESSION. Impression simultanée de plusieurs couleurs sur les deux faces d'un tissu, 138.

— Teinture en bleu, 181. — Teinture de l'ivoire, gélatine, plumes, etc., 182. — Apprêt à la gomme laque, 231. — Ponceau de fuchsine sur coton, 231. — Bleu Nicholson sur peaux, 232. — Coloration des bois, 232. — Mordant d'huile pour couleurs d'aniline, 320. Bleu d'aniline sur coton, 330. — Rouge écarlate de fuchsine, 330. — Noir sur laine et laine-coton, 378. — Teinture en vert d'aniline, 401. — Teinture en noir d'aniline (*Lauth*) 437. — Teinture de la fibroïne, 447; — des plumes et des cheveux en noir, 525. — Essai des mordants de fer, 569. — Brocart sur papier peint, 570. — Teinture du coton en noir d'aniline, 570. — Gris-perle pour violet d'aniline, 571. — Encre pouvant servir à l'impression, 571. — Régénération des bains de chromate, 573.

TEMPÉRATURE. *Voy. THERMOMÈTRE.*

TÉRÉBÈNE. Rech. de M. *Riban*, 242.

TÉRÉBENTHÈNE. Purification, 188.

TERRE VÉGÉTALE. *Voy. SOL.*

TEXTILES. (mat). Apprêt, 231. — Parage et encollage, 333. — Dégraisage, 477. — Blanchiment, 478.

THALLIUM. Poids atomique, 120. — Vanadates, 502.

THERMOCHEMIE. Classification des acides, 194. — Formation et décomposition de l'acide formique, 206. — Formation des acides du soufre, 206.

— Chaleur dégagée dans la réaction des hydracides et de l'eau, 351, 386. Rép. de M. *Favre* à une note de M. *Berthelot* sur le calorimètre à mercure, 441. — Note de M. *Berthelot* sur une réclamation de priorité élevée par M. *Thomsen*, 485. — Chaleur dégagée par la réaction des alcalis et de l'eau, 531.

THERMOMÈTRE. Mesure des températures élevées par l'électricité, 326. — Therm. aéro-électrique, 336.

THIOPHÉNOL. Action sur la quinine, 34.

THIURAMIQUE (combin.) Recherch. de M. *Hlasiwetz*, 504.

TITANE. Sa présence dans le trapp, 123. — Miner. de fer titanifères, 137.

TOUËNE. Action de l'iode, 3, 51.

TOULYLBUTYLURÉTHANE, 221.

TRANSPIRATION des solutions salines, 112.

TUNGSTÈNE. Acides phosphotungstiques, 23. — Combin. de son chlorure avec PCl_5 , 500.

TYROSINE. Essai de synthèse, 512.

U

URANE. Poids atomique, 210. — Combin. de son chlorure avec PCl_4 , 500.

URÉE. Dosage : uromètre, 3. — Effet physiologique et élimination de l'organisme, 175. — Action du chlorure d'acétyle chloré, 243.

URINE. Ammoniaque de l'urine, 173. — Urine des varioleux, 175. — Acide phosphorique normal et pathologique, 272. — Urine dans la fièvre bilieuse, 274.

V

VALÉRATE DE BUTYLE. Caractères physiques, 311.

VANADIUM. Présence dans le trapp, 123. — Acide métavanadique, 501. — Va-

nadates de thallium, d'argent, 502.

VARECHS. Incinération, 138.

VÉGÉTATION. Nitrification du sol, 178. — Action de SO_2 , 420; — du gaz d'éclairage, 420. — Absorption des matières humiques, 421. — Intervention de l'azote atmosphérique, 538.

VERNIS pour carènes de navires, 44.

VERRE. Dévitrification (*Henrivaux*), 2, 6. — Insolation du verre, 54. — Emploi des résidus d'épuration des jus de betterave dans la verrerie, 140. — Gravure, 374; — par acide borique, 573. — Trempe du verre et larmes bataviques, 425. — Voy. FOURS.

VERT D'ANILINE. Voy. TEINTURE.

— DE GRIS. Fabrication, 526.

X, Z

XYLÈNE du goudron de houille, 436.

ZINC. Obtention, 142. — Action d'un couple zinc-cuivre sur les mat. organiques (iodure d'éthyle), 552.

ZINC-ÉTHYLE. Préparation, 552.

ZINGAGE du fer, 521.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.



RETURN

CHEMISTRY LIBRARY

5992

TO →

100 Hildebrand Hall

642-3753

LOAN PERIOD 1

2

3

4

~~2-DAY~~ **2-HR USE**

6

~~ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS~~

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

PS

CHEMISTRY
LIBRARY

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036525159

695

